

真空铝热炼锂还原渣回收氢氧化铝的研究

狄跃忠, 彭建平, 王耀武, 冯乃祥
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 碳酸锂、氧化铝和氧化钙混合常压煅烧可获得 LiAlO_2 熟料, 经真空铝热还原可得金属锂, 同时得到铝酸钙系还原渣, 主要成分为 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. 为综合利用该还原渣, 通过混合碱液溶出、碳酸化分解回收氢氧化铝. 研究溶出温度、溶出时间、还原渣粒度、碳酸钠质量浓度、氢氧化钠质量浓度、金属锂还原率对氧化铝溶出率的影响. 结果表明: 以锂还原率 97% 的炼锂还原渣为原料, 粒度分布 d_{90} 74 μm 、溶出温度 95 $^{\circ}\text{C}$ 、溶出时间 120 min、碳酸钠质量浓度 240 g/L 及氢氧化钠质量浓度 8.9 g/L 的条件下, 氧化铝的溶出率为 80.73%. 溶出的铝酸钠溶液经碳分可获得体积平均粒径 6.50 μm 及白度值 96.9 的氢氧化铝.

关 键 词: 铝热还原; 还原渣; 溶出; 碳酸化分解; 氢氧化铝
中图分类号: TF 111.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2019)04-0500-05

Recycle Aluminum Hydroxide from Residue of Vacuum Aluminothermic Reduction Lithium Process

DI Yue-zhong, PENG Jian-ping, WANG Yao-wu, FENG Nai-xiang
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: DI Yue-zhong, E-mail: diyz@smm.neu.edu.cn)

Abstract: When lithium was produced in the process of aluminothermic reduction LiAlO_2 clinker in vacuum condition where the clinker was prepared by calcined mixture of lithium carbonate, alumina and calcium oxide at normal atmosphere, the reduction residue containing $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ and $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ was obtained. In order to recycle the reduction residue, the residue was firstly leached with a mixture solution of sodium hydroxide and sodium carbonate, and then aluminum hydroxide was produced by decomposing the leaching solution with carbon dioxide. The effects of leaching temperature, leaching time, particle size, sodium carbonate concentration, sodium hydroxide concentration and lithium reduction rate on leaching rate of alumina were investigated. The results showed that the leaching rate of alumina is 80.73% under the conditions of the particle size distribution d_{90} of 74 μm , the leaching temperature of 95 $^{\circ}\text{C}$, the leaching time of 120 min, the Na_2CO_3 concentration of 240 g/L and NaOH concentration of 8.9 g/L, when the residue is from the reduction lithium process with a reduction rate of 97%. The average particle size and the whiteness of aluminum hydroxide obtained by carbonation precipitation are 6.50 μm and 96.9, respectively.

Key words: aluminothermic reduction; reduction residue; leaching; carbonation decomposition; aluminum hydroxide

真空金属热还原炼锂相对于目前占主导地位的熔盐电解法具有含锂原料纯度要求低、反应过程不产生腐蚀性气体、产品金属锂中钠钾含量低等优点. 特别是真空硅热法炼镁技术在中国得到长足发展, 已经逐渐取代熔盐电解法成为目前世界上镁冶炼的主要方法, 为真空热还原法冶炼金属锂提供了坚实的理论基础和技术支持^[1]. 因此, 真空热还原法炼锂技术的研发具有一定的理

论价值和应用前景. 真空热法炼锂可追溯到 1894 年,瓦连以镁为还原剂获得了纯度较低的金属锂. 文献[2-4]分别以硅、铝、镁等还原氧化锂和锂辉石制取了较纯的金属锂. 陈为亮^[5]对碳酸锂加碳热分解及真空碳热还原炼锂进行研究. 林智群^[6]对碳化钙、铝和铝硅合金还原氧化锂和碳酸锂制取金属锂的过程进行了系统研究,发现碳热还原所得金属锂的纯度较低. 综合上述研究结果,结合还原剂成本等因素,认为以硅铁、铝粉及铝硅合金为还原剂的金属热还原法炼锂最具有工业应用价值.

以碳酸锂为原料,氧化钙和氧化铝为添加剂混合制团后,在常压下煅烧制备 LiAlO_2 熟料,然后以铝粉为还原剂真空热还原 LiAlO_2 熟料可得到金属锂,同时得到主要成分为 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的铝酸钙型还原渣. 该工艺相比传统工艺中氧化锂熟料需要通过碳酸锂真空煅烧,简化了煅烧工艺,降低煅烧温度,而且还原渣中的铝酸钙成分适宜溶出氧化铝,能够实现还原渣的综合利用.

本文主要针对上述真空铝热还原过程得到的铝酸钙还原渣进行混合碱液溶出研究,考察溶出条件对还原渣中氧化铝溶出率的影响机理,并对碳酸化分解所得的氢氧化铝进行性能测试,为实现真空铝热炼锂还原渣的综合利用提供理论基础.

1 实 验

1.1 原 料

氢氧化钠 $w_{\text{NaOH}} \geq 95\%$, 国药集团化学试剂有限公司,分析纯;碳酸钠 $w_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \geq 98\%$, 国药集团化学试剂有限公司,分析纯; $w_{\text{CO}_2} = 99.5\%$;实验用水为去离子水.

溶出对象为真空铝热还原 LiAlO_2 炼锂过程中所得还原渣,图 1 为锂还原率为 90% 时所得还原渣的 XRD 分析结果,其主要物相为 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 及未被还原的 LiAlO_2 ,主要成分如表 1 所示.

表 1 还原渣的化学成分(质量分数)				
Table 1 Chemical compositions of reduction residue				
%				
Al_2O_3	CaO	Li_2O	Al	其他
62.42	35.01	1.39	0.85	0.33

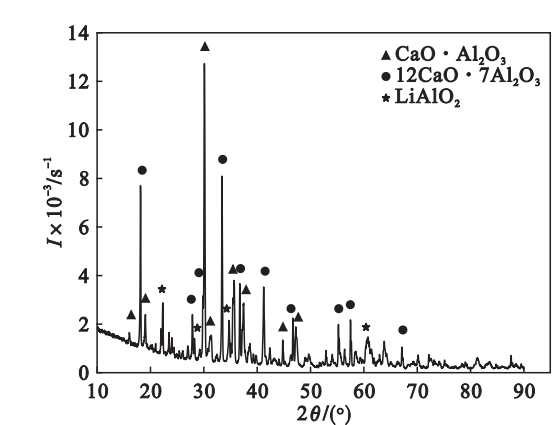


图 1 还原渣的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectra of reduction residue

1.2 仪 器

XQ-5 嵌样机;EMS-20 恒温水浴箱,常州诺基仪器有限公司;SHZ-D 循环水真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司;箱式电阻炉(功率 5 kW);自制真空还原炼锂炉(功率 8 kW,极限温度 1 300 ℃,极限真空 0.1 Pa). JJ200 精密电子天平,常熟双杰测试仪器厂. PW3040/60 型 X 射线衍射仪(XRD),荷兰 Panalytical B. V 公司;SSX-550 型扫描电镜(SEM),日本岛津公司;BT-9300HT 激光粒度分布仪,丹东市百特仪器有限公司.

1.3 实验方法

1) 将原料碳酸锂、氧化铝与氧化钙进行称重配比,混合均匀后压制成 $\phi 25\text{ mm}$ 球团料. 置于箱式电阻炉中常压煅烧获得 LiAlO_2 熟料,经破碎研磨后,加入理论所需的铝粉. 混合均匀后,再次压制成 $\phi 25\text{ mm}$ 球团料. 将其置于真空还原反应罐中进行真空热还原. 还原结束后得到金属锂和还原渣. 将还原渣破碎研磨进行预处理,得到粉状还原渣.

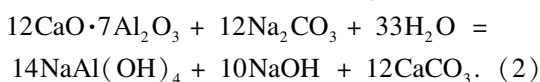
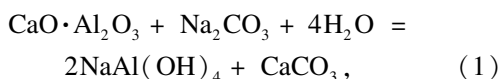
2) 将还原渣粉料按照所需粒度分布配好后置于锥形瓶中,加入由 NaOH 、 Na_2CO_3 和去离子水配制的溶出液中. 溶出过程于带有磁力搅拌的恒温水浴箱中进行. 为防止溶液中水的损失,锥形瓶口设有循环水冷凝管;溶出反应完成后,通过真空抽滤实现固液分离,并用热去离子水洗涤 3 次;采用滴定法测定溶出的铝酸钠溶液中的氧化铝含量,计算获得还原渣及铝酸钙相中的氧化铝溶出率 $R_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

3) 将溶出后的铝酸钠溶液于烧杯中,在恒温水浴中用 CO_2 气体对其进行碳酸化分解. 碳分结束后进行真空抽滤实现液固分离,将滤饼温水洗

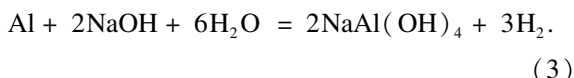
涤 3 次后在烘箱中烘干 15 h, 获得氢氧化铝, 并进行 XRD, SEM, 粒度分布、白度分析。

2 结果与讨论

由还原渣的 XRD 分析结果可知真空铝热还原炼锂工艺所得还原渣中的铝酸钙化合物主要为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。对于上述两种化合物在碱液中的溶出性能, 国内外学者已进行了较为全面的研究, 认为这两种铝酸钙化合物中的氧化铝在碱性溶液中适于溶出生成铝酸钠^[7-9]。反应如下:



而还原渣中未反应完全的还原剂铝粉则与氢氧化钠溶液发生反应:



对于新法炼镁还原渣(主要铝酸钙相为 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 中的碱液溶出^[10-11]及硼镁石真空铝热炼镁还原渣(主要铝酸钙相为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) 的碱液溶出过程^[12]进行了研究, 并通过碳酸化分解制得高白氢氧化铝。在以上研究的基础上对真空铝热还原炼锂还原渣的回收利用进行研究。

影响铝酸钙型还原渣中氧化铝溶出效率的主要工艺参数有碳酸钠质量浓度、氢氧化钠质量浓度、浸出温度、浸出时间、还原渣粒度、液固比、搅拌速度等。基于前期研究结果认为: 溶出温度低于 80°C 不利于还原渣中铝酸钙的溶出, 且溶出温度越高溶出效果越好; 液固比低于 4 不利于还原渣中铝酸钙的溶出, 搅拌速度大于 600 r/min 对溶出效果影响不显著^[10-13]。因此, 本文搅拌速度确定为 600 r/min , 溶出温度为 $90 \sim 95^\circ\text{C}$, 并根据以上结果选择溶出因素的考察范围。

2.1 粒度对氧化铝溶出率的影响

将还原渣进行破碎、筛分, 得到 $-150 \mu\text{m}$ 的还原渣粉料, 然后筛分为 $+74 \mu\text{m}$ 和 $-74 \mu\text{m}$ 两类, 并根据粒度考察条件进行重新配合, 得到含有不同质量分数 $-74 \mu\text{m}$ 颗粒的还原渣。进行溶出实验研究, 结果如图 2 所示。还原渣中铝酸钙相中氧化铝的溶出率随还原渣中粒度分数的增加而增大。在粒度分布 d_{90} 为 $74 \mu\text{m}$ 时, 氧化铝的溶出率达到 79.12% , 可知当还原渣粒度更细时, 有利于

溶出反应的进行。当还原渣的粒度细小时, 反应的界面相对增加, 液固接触面积增大, 有利于反应的进行, 氧化铝的溶出率随之提高。下文均采用 $-74 \mu\text{m}$ 占 90% 以上的还原渣进行氧化铝溶出研究。

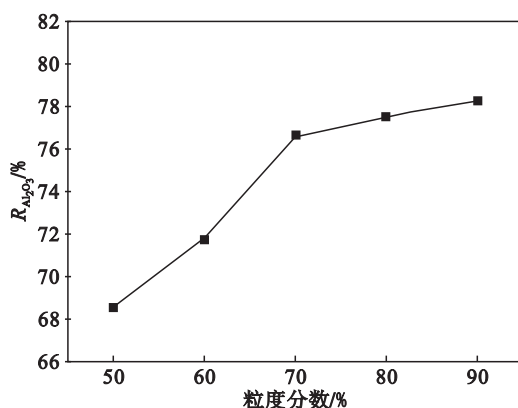


图 2 还原渣粒度分数对氧化铝溶出率的影响

Fig. 2 Effect of particle size percentage on leaching rate of alumina

2.2 溶出时间对氧化铝溶出率的影响

溶出温度为 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ 时, 溶出时间对还原渣中以铝酸钙相存在的氧化铝溶出率的影响如图 3 所示。可知还原渣中氧化铝的溶出率随着溶出时间的延长而逐渐升高, 而当溶出时间达到 120 min 后, 氧化铝的溶出率提升并不明显, 说明反应体系基本达到平衡。需通过优化其他溶出条件来促进氧化铝溶出率的提高。 95°C 时的氧化铝溶出率相对 90°C 具有一定的优越性。

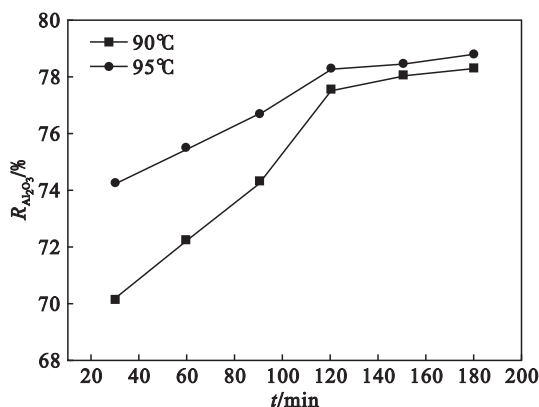


图 3 溶出时间对氧化铝溶出率的影响

Fig. 3 Effect of leaching time on leaching rate of alumina

2.3 碱液质量浓度对氧化铝溶出率的影响

调整液中氢氧化钠质量浓度和碳酸钠质量浓度对还原渣铝酸钙相中氧化铝溶出率的影响如图 4 所示。其影响规律与新法炼镁还原渣、硼镁石炼镁还原渣混合碱液溶出氧化铝过程中得到的规律

基本一致^[10-12],即溶出率会随着氢氧化钠和碳酸钠质量浓度的增加而升高,但是这种趋势会在某一浓度区域达到极值,当继续提高相关浓度则无明显提高,特别是氢氧化钠浓度过高会导致氧化铝的溶出率出现下降趋势。

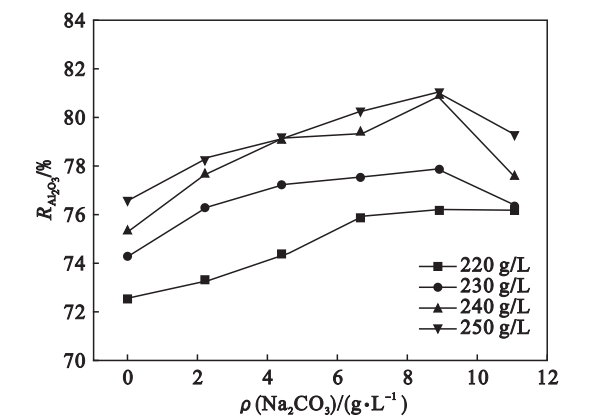
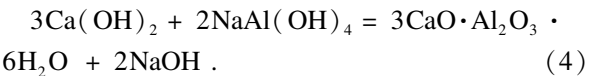
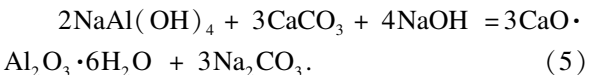


图 4 不同 NaOH 质量浓度时 Na₂CO₃ 质量浓度对氧化铝溶出率的影响
Fig. 4 Effect of Na₂CO₃ concentration on leaching rate of alumina at different NaOH concentration

分析原因为:由式(1),(2)可知理想的溶出产物为铝酸钠.当 Na₂CO₃ 的质量浓度相对较低时,溶出时部分氧化钙转化为氢氧化钙,进而发生反应(4),导致氧化铝重新进入固相。



而氢氧化钠在溶出过程中的主要作用为与还原渣中的铝粉反应生成铝酸钠,但是当其浓度过高,会导致铝酸钠的分解,生成副产物水合铝酸钙的反应(5),以及氧化铝溶出率出现小幅度的降低。



因此,需要通过合理控制碳酸钠和氢氧化钠的质量浓度获得较好的溶出效果.根据以上的研究结果认为较佳的工艺条件为:溶出温度 95℃,溶出时间 120 min,液固比 6,还原渣粒度分布 d_{90} 为 74 μm, Na₂CO₃ 质量浓度 240 g/L, NaOH 质量浓度 8.9 g/L。

溶出渣经 XRD 分析可知其主要成分为 CaCO₃, LiAlO₂ 和 3CaO·Al₂O₃, 见图 5. 其中 3CaO·Al₂O₃ 为式(4)和式(5)中的产物, LiAlO₂ 为溶出原料还原渣中未完全反应的 LiAlO₂。

2.4 还原过程对氧化铝溶出率的影响

由以上研究结果可知, LiAlO₂ 相中的氧化铝不易通过常压混合碱液溶出,而 LiAlO₂ 是由于真

空还原炼锂过程中还原反应进行得不彻底而导致的.因此,研究金属锂的还原率对氧化铝溶出率的影响,结果如图 6 所示。

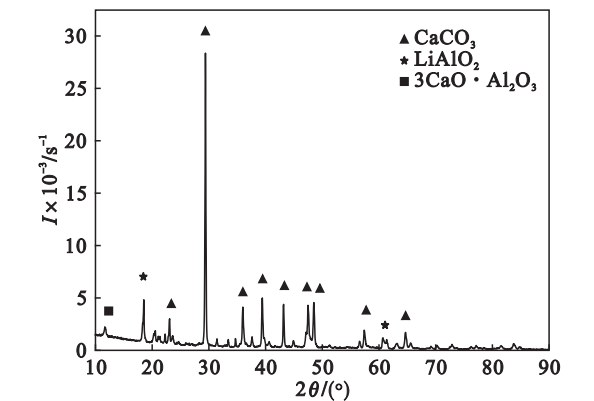


图 5 溶出渣的 XRD
Fig. 5 XRD spectra of leaching residue

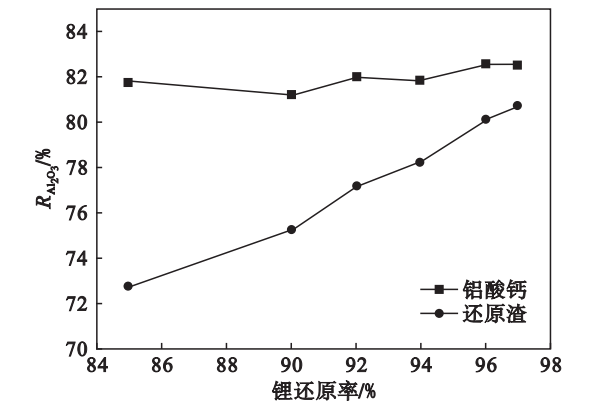


图 6 锂还原率对氧化铝溶出率的影响
Fig. 6 Effect of lithium reduction rate on leaching rate of alumina

当金属锂还原率升高时,还原渣中 LiAlO₂ 相的质量分数降低,炼锂还原渣中易溶出 12CaO·7Al₂O₃ 和 CaO·Al₂O₃ 的质量分数升高.因此,随着锂还原率的升高,还原渣中总的氧化铝溶出率得到明显提高,而对于还原渣中铝酸钙相中氧化铝溶出率的影响并不明显.当对还原率达到 97% 的还原渣采用上述优化条件进行溶出时,还原渣中铝酸钙相中氧化铝的溶出率可达 82.54%,总的氧化铝溶出率为 80.73%。

2.5 铝酸钠溶液碳分制备氢氧化铝

对真空铝热炼锂还原渣经过混合碱液溶出后所得的铝酸钠溶液在 60℃ 的恒温水浴中进行碳酸化分解.碳分所得产物的 XRD 和 SEM 如图 7, 8 所示.可知其物相为 Al(OH)₃,且结晶致密,粒径均匀,表面覆盖物较少,晶粒尺寸保持在 1 μm 左右。

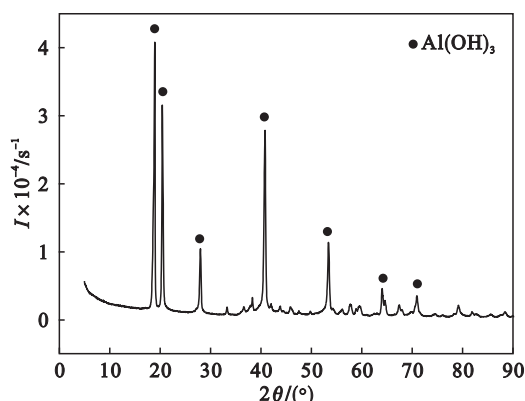
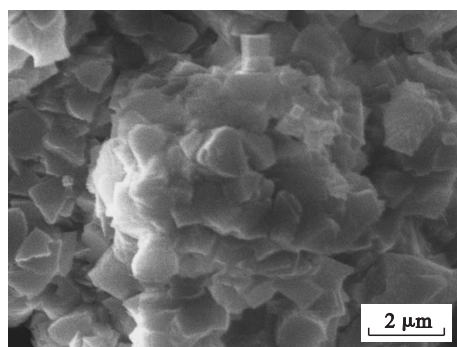
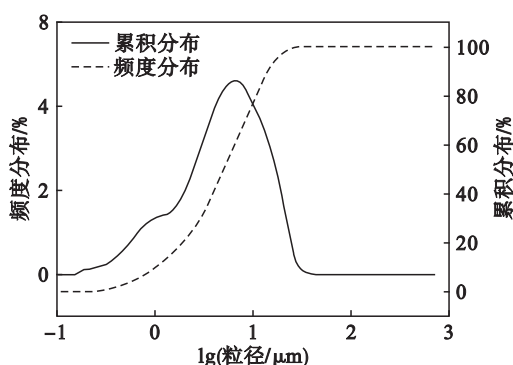
图 7 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 XRDFig. 7 XRD spectra of $\text{Al}(\text{OH})_3$ 图 8 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 SEMFig. 8 SEM image of $\text{Al}(\text{OH})_3$

图 9 为碳分产物的粒度分布图,可知产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒度基本呈高斯分布. 中位径为 $5.08 \mu\text{m}$, 体积平均径为 $6.50 \mu\text{m}$, 最频值为 $6.50 \mu\text{m}$, 平均白度值为 96.9.

图 9 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒度分布Fig. 9 Grain distribution of $\text{Al}(\text{OH})_3$

3 结 论

1) 真空铝热还原 LiAlO_2 炼锂还原渣可通过混合碱液溶出得到铝酸钠溶液. 还原渣中 LiAlO_2 相中的氧化铝不易溶出.

2) 以锂还原率 97% 的炼锂还原渣为原料, 当渣粒度分布 d_{90} 为 $74 \mu\text{m}$, 溶出温度为 95°C , 溶

出时间为 120 min, 液固比为 6, Na_2CO_3 质量浓度为 240 g/L , NaOH 质量浓度为 8.9 g/L 时, 还原渣中氧化铝的溶出率为 80.73%, 铝酸钙相中氧化铝的溶出率为 82.54%.

3) 真空铝热还原 LiAlO_2 炼锂还原渣溶出所得铝酸钠进行碳分可得高白特种氢氧化铝, 白度为 96.9, 平均粒度小于 $10 \mu\text{m}$. 经 SEM 分析可知该氢氧化铝结晶致密, 晶粒约 $1 \mu\text{m}$, 分布均匀, 覆盖物较少.

参考文献:

- [1] Rebert E. Environment challenges for the magnesium industry [C]// Magnesium Technology 2011. San Diego: TMS, 2011:7-8.
- [2] Kroll W J, Schlechten A W. Laboratory preparation of lithium metal by vacuum metallurgy [J]. *Transaction of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, 1949, 182:266-274.
- [3] Smeets A A J, Fray D J. Extraction of lithium by vacuum thermal reduction with aluminum and silicon [J]. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, 1991, 100:42-54.
- [4] Stauffer R A. Vacuum process for preparation of lithium metal from spodumene [J]. *Transaction of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, 1949, 182:20-26.
- [5] 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.
(Chen Wei-Liang. Study on refining lithium by vacuum distillation and preliminary study on preparing lithium from Li_2CO_3 by vacuum carbothermic reduction [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2000.)
- [6] 林智群. 真空热还原提取金属锂的新工艺研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002.
(Lin Zhi-Qun. Study on a novel process for preparing lithium from Li_2CO_3 by vacuum thermoreduction [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2002.)
- [7] Singh V K. Sintering study of calcium aluminate [J]. *Journal of Materials Science A*, 1996, 31:5163-5168.
- [8] Gawlicki M, Wczelik W, Pyzalski M. Studies on the hydration of calcium aluminates [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1984, 29:1005-1008.
- [9] Das S K, Mitra A, Das P K. Thermal analysis of hydrated calcium aluminates [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1996, 47:765-768.
- [10] Wang Y, Feng N X, You J, et al. Study on extracting aluminum hydroxide from reduction slag of magnesium smelting by vacuum aluminothermic reduction [C]// Light Metals 2012. San Diego: TMS, 2011:205-209.
- [11] 狄跃忠, 王智慧, 王耀武, 等. 新法铝热炼镁还原渣提取高白氢氧化铝 [J]. *化工学报*, 2013, 64(3):1106-1111.
(Di Yue-zhong, Wang Zhi-hui, Wang Yao-wu, et al. Extract of high-whiteness aluminum hydroxide from residue of novel process of magnesium production by aluminothermic reduction [J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(3):1106-1111.)
- [12] 狄跃忠, 彭建平, 王耀武, 等. 硼镁石真空铝热炼镁还原渣提取高白氢氧化铝 [J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(5):716-720.
(Di Yue-zhong, Peng Jian-ping, Wang Yao-wu, et al. Extract of high-whiteness aluminum hydroxide from residues of magnesium production by aluminothermic reduction szabilyite [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2014, 35(5):716-720.)
- [13] 孙会兰, 于海燕, 王波, 等. $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶出动力学 [J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(10):1920-1924.
(Sun Hui-lan, Yu Hai-yan, Wang Bo, et al. Leaching dynamics of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(10):1920-1924.)