



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113365947 A

(43) 申请公布日 2021.09.07

(21) 申请号 201980090674.6

(22) 申请日 2019.11.29

(30) 优先权数据

2018904540 2018.11.29 AU

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.07.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2019/051308 2019.11.29

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2020/107074 EN 2020.06.04

(71) 申请人 伊希普私人有限公司

地址 澳大利亚新南威尔士

(72) 发明人 R·亨威克

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713

代理人 王思琪 王建秀

(51) Int.Cl.

C01D 15/02 (2006.01)

C22B 3/22 (2006.01)

C22B 26/12 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

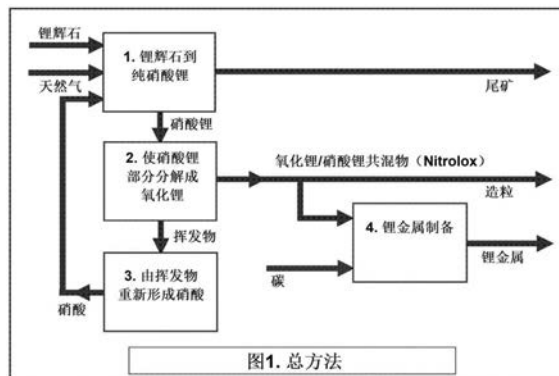
权利要求书3页 说明书24页 附图4页

(54) 发明名称

锂化学品和金属锂的制备

(57) 摘要

本发明公开了用于由硝酸锂制备氧化锂的方法和系统。在该方法和系统中，硝酸锂以使得硝酸锂的一部分形成氧化锂，并且使得硝酸锂的剩余部分不分解成氧化锂的方式被热分解。热分解可以在确定的时间段之后终止，以确保存在硝酸锂的剩余部分，并且从而制备氧化锂在硝酸锂中的产物。氧化锂在硝酸锂中的产物可以具有添加到其中以形成电池电极的一种或多种过渡金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐或硝酸盐。氧化锂在硝酸锂中的产物可以供选择地经历碳热还原以制备锂金属。



1. 一种由硝酸锂制备氧化锂的方法,所述方法包括热分解所述硝酸锂,使得其一部分形成氧化锂,并且使得所述硝酸锂的剩余部分不分解成氧化锂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述热分解在确定的时间段之后终止,以确保硝酸锂的所述剩余部分,并且从而制备氧化锂在硝酸锂中的产物。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述终止包括将所述部分分解的产物冷却到其约600°C的分解温度以下。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中将所述产物进一步冷却至小于约260°C的温度,以制备固体的氧化锂在硝酸锂中的产物。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述固体产物被制备为呈现球粒、丸粒、薄片等的形式。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中加热所述氧化锂在硝酸锂中的产物,以便于形成熔融的硝酸锂,所述熔融的硝酸锂包含分散在其中的所述氧化锂,并且其中一种或多种过渡金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐或硝酸盐任选地与其他电极材料一起被添加到其中。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中热分解成氧化锂的所述硝酸锂的部分为在热分解之前的所述硝酸锂的约50-90%。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在热分解之前,在单独的预热阶段中加热所述硝酸锂以便于形成熔融的硝酸锂盐,然后所述熔融的硝酸锂盐被传送到热分解阶段,在所述热分解阶段中其经历所述热分解。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述热分解还产生氧气和氮的氧化物,所述气体被捕获并传送到硝酸制备阶段。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中由所述硝酸制备阶段制备的硝酸用于与含锂硅酸盐矿物混合,然后使该混合物经历浸出阶段,在所述浸出阶段中所述硅酸盐矿物中的有价锂以硝酸锂的形式从所述硅酸盐矿物中浸出,其中所述硝酸锂被分离并经历所述热分解以形成所述氧化锂在硝酸锂中的产物。

11. 根据权利要求10所述的方法,还包括结晶阶段,在所述结晶阶段中将由浸出阶段制备的硝酸锂溶液浓缩并结晶以形成相对纯的 LiNO_3 结晶。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中将所述结晶的 LiNO_3 例如通过离心从溶液中分离,并且其中所分离的 LiNO_3 结晶然后经历所述热分解以形成所述氧化锂在硝酸锂中的产物。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述热分解包括直接或间接加热所述硝酸锂,例如通过在等于或大于大气压的压力下加热,其中来自热分解的气态流任选地被收集用于生成硝酸。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中热分解的所述氧化锂在硝酸锂中的产物例如通过还原方法转化为锂金属。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述还原方法包括将所述氧化锂在硝酸锂中的产物与碳源一起加热到足以导致所述剩余的硝酸锂热分解并且足以导致所述氧化锂被还原成锂金属并且所述碳源被氧化成气态形式的温度。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中在还原成锂之后,立即将蒸汽形式的所述锂金属和气态氧化碳快速冷却以形成液态锂金属。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述锂金属蒸汽和所述气态二氧化碳通过膨胀快速冷却,例如通过穿过缩放喷嘴的超音速膨胀快速冷却。

18. 根据权利要求16或17所述的方法,其中使所述液态锂金属和气态二氧化碳彼此分离,例如通过将它们传送通过旋风分离阶段分离,其中所述气态二氧化碳任选地被捕获并作为燃料重复使用。

19. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中用于热分解方法的硝酸锂源包括盐沼。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中来自所述盐沼的所述硝酸锂是通过以下制备的:从盐沼处理阶段取得富锂盐水(LiCl)并向其中添加硝酸盐如智利硝石(NaNO_3),并且使得到的混合物经历热处理阶段,例如蒸发,以产生硝酸锂溶液。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中对所述富锂盐水和硝酸盐混合物的热处理导致食盐(NaCl)从溶液中析出,从而产生硝酸锂溶液。

22. 一种由硝酸锂制备锂金属的还原方法,所述还原方法包括将所述硝酸锂与碳源一起加热到足以引发所述硝酸锂和碳之间的反应的温度,从而使锂还原为锂金属,并且使所述碳源被氧化成气态形式。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中被加热的所述硝酸锂存在于硝酸锂和氧化锂的混合物中,所述混合物例如可以由权利要求1至20任一项中的热分解制备,并且其中所述方法任选地包括将另外的硝酸锂添加到所述混合物中。

24. 根据权利要求22或23所述的方法,其中在还原之后立即将蒸汽形式的所述锂金属和气态二氧化碳快速冷却以形成液态锂金属。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中所述锂金属蒸汽和所述气态二氧化碳通过膨胀快速冷却,例如通过穿过缩放喷嘴的超音速膨胀快速冷却。

26. 根据权利要求24或25所述的方法,其中使所述液态锂金属和气态二氧化碳彼此分离,例如通过将它们传送通过旋风分离阶段分离,其中所述气态二氧化碳任选地被捕获并作为燃料重复使用。

27. 一种由硝酸锂制备氧化锂的系统,所述系统包括热分解反应器,所述反应器被配置成使得所述硝酸锂的一部分能够在其中被热分解以形成氧化锂,并且使得所述锂硝酸的剩余部分不分解成氧化锂。

28. 根据权利要求27所述的系统,其中所述热分解反应器包括罐式反应器,任选地为压力容器,并且其中所述罐式反应器被布置成使得熔融的硝酸锂能够被添加到被搅拌的罐式反应器的顶部中,并且包含氧化锂的硝酸锂浆料能够从所述罐式反应器的底部排出,其中所述罐式反应器进一步被布置成在浆料上方提供气体空间,来自所述硝酸锂的分解的氮的氧化物和氧气能够被收集到所述空间中并被排出。

29. 根据权利要求28所述的系统,其中所述罐式反应器被配置成任选地被感应加热线圈加热到超过 600°C 的温度,并且当为压力容器的形式时,被配置为在超过环境的压力下,例如在高达约9巴表压的压力下运行,由此所述罐式反应器的产物包含在硝酸锂液体中的氧化锂固体晶体。

30. 根据权利要求27至29中任一项所述的系统,还包括任选地搅拌的预热容器,在所述预热容器中硝酸锂被加热至高于其 $\sim 260^\circ\text{C}$ 的熔融温度,任选加热至约 400°C ,然后转移到

所述热分解反应器以形成所述氧化锂在硝酸锂中的产物。

31. 根据权利要求27至30中任一项所述的系统,还包括硝酸制备反应器,例如吸收塔,其中所排出的氮的氧化物和氧气被传送至所述硝酸制备反应器,并且当所述热分解反应器是压力容器时,所述系统被布置成使得捕获的气体能够在压力下流到所述硝酸制备反应器。

32. 根据权利要求31所述的系统,还包括浸出反应器,例如压力容器,由所述硝酸制备反应器制备的所述硝酸与含锂硅酸盐矿物在其中混合,使得所述硅酸盐矿物中的有价锂以硝酸锂的形式从所述硅酸盐矿物中浸出,其中所述硝酸锂被分离,例如在过滤阶段被分离,然后被传送到所述热分解反应器以形成所述氧化锂。

33. 根据权利要求32的系统,还包括结晶器,其被布置成接收由所述浸出阶段制备的硝酸锂溶液并且浓缩且然后使所述溶液结晶以形成相对纯的 LiNO_3 结晶。

34. 根据权利要求33所述的系统,还包括分离器,例如离心机,在所述分离器中结晶的 LiNO_3 与所述溶液分离,然后分离的 LiNO_3 结晶被传送到所述热分解反应器以形成氧化锂。

35. 根据权利要求27至34中任一项所述的系统,还包括燃烧器,例如加压催化燃烧器,在所述燃烧器中氮在过量的空气中燃烧,来自燃烧器的气态产物流被收集并传送到所述硝酸制备反应器。

36. 根据权利要求27至35中任一项所述的系统,还包括还原炉,在所述还原炉中包含来自所述热分解反应器的在硝酸锂液体中的氧化锂固体晶体的浆料与碳源例如无灰碳团块混合,使混合物被加热,包括借助硝酸锂和碳之间的反应加热,以将所述浆料转化为锂金属。

37. 根据权利要求36所述的系统,还包括闪蒸冷却装置,例如缩放喷嘴,得到的气态形式的锂金属被传送穿过所述缩放喷嘴以被快速冷却,例如通过穿过缩放喷嘴的超音速膨胀快速冷却,从而形成熔融的锂金属。

38. 根据权利要求37所述的系统,还包括分离装置,例如一个或多个旋风分离器,在所述旋风分离器中所述熔融的锂金属与在向锂金属转化期间所述还原炉中产生的气体分离。

39. 一种用于制备锂金属的还原炉,所述炉被布置成接收氧化锂在硝酸锂中的产物以及碳源,使得到的混合物被加热以导致所述硝酸锂与所述碳反应,使得所述产物中的锂被还原成锂金属,其中所述碳围绕所述还原炉的外围进料,并且其中所述氧化锂在硝酸锂中的产物在中心被进料到所述还原炉中。

40. 一种用于制备电池电极的方法,所述方法包括:

加热氧化锂在硝酸锂中的产物以便于形成包含分散在其中的氧化锂的熔融的硝酸锂,和

任选地与其他电极材料一起向其中添加一种或多种过渡金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐或硝酸盐。

41. 如权利要求40所述的方法,其中氧化锂在硝酸锂中的产物是根据权利要求1至5、7至13或19至21中任一项所述的方法制备的。

锂化学品和金属锂的制备

技术领域

[0001] 描述了用于制备一系列锂化学品以及锂金属的方法、系统和装置。这样的方法、系统和装置的产物对于特别是锂电池的制备具有优势。制备的锂金属也可用于合金化目的(例如用于航空航天工业和其他应用的锂铝合金)。

[0002] 背景

[0003] 适用于诸如电动汽车(EV)的大型电力存储应用,以及由例如屋顶光伏(PV)面板产生的可再生能源的存储的锂电池的市场价格在2012年至2018年期间从大约1,000美元/千瓦时的有效存储容量的上限价格下降了差不多80%。与此同时,虽然锂电池每公斤电池重量储存电量(千瓦时/公斤)的能力以及电池能够接收和输送电力的速率(充电和放电,千瓦/公斤)持续增加,但是增速更缓慢。

[0004] 全球对从新锂资源的勘探到完整电池组(可能包含数千个单独的锂电池)的最终组装的许多增值业务的投资正在迅速增加,以响应采用储存系统以允许道路运输电气化,以及储存可再生能源系统以便响应需求调度其输出的规划。但这种增长在某种程度上是基于对锂电池的成本将持续下降,并且它们的寿命、充电/放电率和效率、储存容量和安全性将持续提高的认同。

[0005] 回收适合用于制备锂电池的形式的有价锂(lithium values)带来了成本和环境影响的挑战,这些挑战可以组合减缓其部署和预期的良性应用。虽然许多增值业务,包括上述锂矿化勘探和完整电池组的组装,都经过了降低其成本和/或环境影响的改进,但对将含锂矿物转化为适用于制备锂电池的锂化学品的处理操作的改进的关注较少。

[0006] 可以说,锂电池最重要的部件,也是最容易降低成本的部件是它们的两个端子,即正极(positive)(正极(cathode))和负极(negative)(负极(anode)),尤其是正极。当前一代的锂电池通常具有包含锂、各种过渡金属和氧的化合物的正极。早期的高性能锂电池的化学成分仅使用一种过渡金属,即钴(所谓的LCO电池—即钴酸锂)。

[0007] 最近,已开发出例如LMN(即锂锰镍氧化物)、NMC(锂镍锰钴氧化物)等(即包含由具有式 LiMO_2 和 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ 的化合物形成的正极的电池,其中M是氧化态为+3的过渡金属,M'为氧化态为+4的过渡金属)的锂电池。因此,电池制造商正试图用更丰富的过渡金属如铁、镍、锰、钛等部分或全部替代钴,因为钴相对稀缺,因此价格昂贵,并且LCO电池也容易着火。

[0008] 例如,US 2009/0212267公开了由诸如具有微米/纳米级尺寸的锂基化合物(例如 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiFeMnPO_4 、 LiMnNiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)的小颗粒的前体材料的制备。制备的小颗粒用作包括电池在内的电化学电池中的电极材料。

[0009] 为了制备这些化合物,将过渡金属的氧化物和(最初是)碳酸锂,但越来越多地是氢氧化锂(一水合物形式)以期望比例混合在一起,并在高温(800-900°C)下烧煮数小时,将所得固体研磨成非常细的粉末,然后将该粉末涂覆(印刷)到薄铜箔上以形成正极。

[0010] 这样的化合物的锂的主要来源包括锂辉石和其他富锂金属硅酸盐矿物。本发明人已获得用于从硅酸盐矿物中回收锂以及用于制备碳酸锂和氢氧化锂的改进方法的专利(例如US 10,131,968、CN 106906359,均源自W02017/106925)。该方法代表了对超过半个世纪

的现有技术的改进。W02017/106925的相关内容以引用方式并入本文。

[0011] 就方法中使用的主要化学品,即硝酸而言,W02017/106925的方法是“封闭的”。在W02017/106925的方法中,方法中使用的硝酸可以被回收和再造以重复使用。W02017/106925还描述了形成的硝酸锂如何热分解以产生氧化锂和氮的氧化物,以及如何由氮的氧化物重新形成硝酸以在该方法中重复使用。然而,在W02017/106925的方法中,氧化锂只是在制备碳酸锂、氢氧化锂和锂金属的过程中作为中间体形成的(即因为碳酸锂和氢氧化锂都是行业指定的制备锂电池的化学品),并且因为氧化锂在电池制备中是一种难以处理的材料。此外,在W02017/106925的方法中,形成尽可能多的氧化锂,即使形成的碳酸锂和氢氧化锂各自的量最大化。此外,不能使用任何其他目前已知的精炼锂矿石的方法便利地制备氧化锂。

[0012] 本文对背景技术或现有技术的引用并不构成对这样的技术构成本领域普通技术人员的公知和/或一般知识的一部分的承认。这样的引用并不旨在以任何方式限制如本文所阐述的方法和系统。

发明内容

[0013] 本文公开了一种由硝酸锂制备氧化锂的方法。硝酸锂又可以由主要类别的天然存在的富锂矿物,即金属硅酸盐(包括云母和粘土)和盐水制备。例如,硝酸锂可以通过如W02017/106925(即US 10,131,968和CN 106906359)中阐述的方法制备。

[0014] 本方法包括热分解硝酸锂,使得其一部分形成氧化锂,并且使得硝酸锂的剩余部分不分解成氧化锂。换句话说,如本文所公开的方法被控制成使得只有部分硝酸锂分解成氧化锂。因此,本方法的产物是硝酸锂和氧化锂的共混物。该方法可在确定的时间段后终止,以确保硝酸锂的一部分剩余,从而制备氧化锂在硝酸锂中的产物。

[0015] 本方法与W02017/106925中公开的方法形成对比,在W02017/106925中产物为氢氧化锂、碳酸锂和锂金属。本方法有意在产物中制备一部分氧化锂(锂氧)。申请人已经认识到氧化锂具有高比例的锂(例如与氢氧化锂和碳酸锂相比)。然而,如上所述,作为用于制备锂电池正极的成分,氧化锂是一种难以处理的产物。在这方面,氧化锂是高度难熔的。因此,将其用作制备例如锂电池正极材料(锂与过渡金属氧化物的化合物)的起始原料需要苛刻的条件(即高温和长加热时间)。此外,为了能够制备100%氧化锂作为进料材料,需要复杂的处理设备(即锂精炼厂的现有设施不适合此目的)。由于这个原因,氧化锂还没有被用于制备尤其是锂电池正极的成分。由于所有这些原因,现有的锂精炼厂的目标不是制备氧化锂。

[0016] 本方法还与US 2009/0212267中公开的方法形成对比。US2009/0212267未公开或涉及使硝酸锂热分解形成氧化锂,更不用说仅使硝酸锂的一部分热分解形成氧化锂(即使得硝酸锂的剩余部分不分解成氧化锂)。此外,US 2009/0212267没有尝试将硝酸锂与作为前体材料在此列举的一长串锂盐区分开来。在这方面,US 2009/0212267没有以任何方式确定硝酸锂的独特性质,例如硝酸锂盐在260°C的相对较低温度下熔融,这意味着它可以容纳由分解的部分形成的固体氧化锂。相反,US 2009/0212267关注的是使用特定研磨介质将前体研磨至极细,以便它们随后形成电池电极。

[0017] 另一方面,本发明人惊奇地发现氧化锂与硝酸锂的共混物可以是用于电池制备以

及锂金属制备的合适成分。例如,在高于硝酸锂熔点(即高于 $\sim 260^{\circ}\text{C}$)的温度下,可以制备氧化锂在熔融硝酸锂中的浆料或糊料。如果该浆料保持在高于硝酸锂熔点的温度下,则可以(例如在处理环境中)使用适当的泵和管线便利地运输。然后,当浆料被冷却至低于硝酸锂熔点时(例如在处理、运输和储存环境中),氧化锂在硝酸锂中的产物可以适当地形成球粒、丸粒、薄片等(或产物可以适当地呈现球粒、丸粒、薄片等的形式)。

[0018] 在形成例如球粒和以例如球粒的形式和运输后,电池制造商只需要加热氧化锂在硝酸锂中的产物,直到硝酸锂相软化(即高于 $\sim 260^{\circ}\text{C}$)。这可以例如形成包含分散在其中的固体氧化锂晶体的熔融 LiNO_3 盐浴,并且可以将过渡金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐或硝酸盐(例如以粉末形式)连同任何其他所需的电极材料添加到该浴中。所得混合物此后可以在电极的制备中由制造商进一步热处理。本发明人惊奇地发现,电池正极材料可以在适度条件下由氧化锂在硝酸锂中的产物形成(即,与通常需要的数小时和高温($800\text{-}900^{\circ}\text{C}$)相比,需要更少的时间和更低的温度)。以这种方式,本发明人设计了一种方法,氧化锂可以很容易地用作用于例如电池制造的起始材料。如上所述,氧化锂具有包含相对高比例的锂的额外益处。

[0019] 在一个实施方案中,被热分解成氧化锂的硝酸锂的比例可以是热分解之前的硝酸锂的约50-90%。更具体地,被热分解的硝酸锂的比例可以是约70-90%。在该转化度下,所得的热浆料(即其在高于硝酸锂熔点的温度下)可以容易地流动。

[0020] 90%的硝酸锂被热分解可以代表高度转化为氧化物,也可以导致回收最高达90%的作为该方法的一部分产生的硝酸(加上任何补偿损失的硝酸)。在实践中,可以根据最终用户(例如电池制造商)的需要调整 Li_2O 和 LiNO_3 的比例。例如,当82%的 LiNO_3 分解为 Li_2O 时,可以得到按 LiNO_3 和 Li_2O 的重量计50:50的共混物。

[0021] 作为另外的实例,如果例如90%的硝酸锂被热分解成氧化锂,这产生了由按重量计66%的 Li_2O (固体晶体)和34%的 LiNO_3 (液体)组成的糊料,其中总重量的34.5%包含Li。相比之下,典型的电池制备进料材料,即碳酸锂和氢氧化锂一水合物分别包含19重量%和16.7重量%的Li。因此,通过本文公开的方法总体上更高比例的锂可以输送到例如电池制造商。

[0022] 在一个实施方案中,在热分解之前,可以在单独的预热阶段加热硝酸锂以便于形成熔融的硝酸锂盐。然后将熔融的硝酸锂盐传送至热分解阶段,该后面的阶段可与预热阶段分开。硝酸锂(例如晶体)甚至可以在预热阶段开始部分转化为氧化锂。预热阶段可以包括熔融(例如热交换器)容器,硝酸锂(例如晶体)在其中可以被加热到大约 400°C (例如通过与热工艺流的热交换)。这种加热可以将硝酸锂转化为清澈且高度流动(即可移动)的熔融盐。当以熔融盐的形式存在时,硝酸锂是导电的,这意味着随后可以使用电感应将其热分解。因此,单独的热分解阶段可以接收熔融的硝酸锂并通过在高于硝酸锂分解温度(即高于 $\sim 600^{\circ}\text{C}$)的温度下(即更激烈的)加热使其进一步分解。采用串联的两个阶段可以产生更好的工艺经济性,因为热分解阶段通常需要电感应加热,这往往很昂贵,而单独的预热阶段可以利用热工艺流,因此可以预热硝酸锂(例如至 400°C)。因此,将硝酸锂加热到其分解温度以上(即 $>$ 约 600°C)可以需要较少的电能。

[0023] 在一个实施方案中,硝酸锂的热分解可以包括直接或间接加热硝酸锂。加热可以在等于或大于环境/大气压的压力(例如最高达并包括高达9巴表压的压力)下进行。

[0024] 在一种形式中,直接加热可以采用感应加热的形式(例如,通过布置在热分解反应器内的电动感应线圈,该感应线圈被操作以将硝酸锂分解至期望的程度)。

[0025] 在另一种形式中,硝酸锂可以在间接(外部)加热的容器中被分解—即根据需要将硝酸锂分解,并且分解至期望的程度。

[0026] 在这种直接或间接(例如感应或外部)加热的过程中,可以注意避免容器的内容物与任何气体,包括大气之间的接触。在燃烧燃料以提供分解硝酸锂所需的外部热量的情况下,还可以注意避免容器内容物与燃料燃烧产物之间的接触。

[0027] 如上所述,硝酸锂在高于约600°C的温度下热分解。在一个实施方案中,可以简单地通过将部分分解的产物冷却至其~600°C的分解温度以下来终止硝酸锂的热分解。此后,当氧化锂在硝酸锂中的产物保持在约260°C至约600°C的温度下时,该产物可以呈现包含固体氧化锂在熔融的硝酸锂中的糊料或浆料的形式。然后可以将该糊料/浆料转移到方法中(例如通过合适的泵、管道、输送机等)。此后,可将糊料/浆料进一步冷却至小于约260°C的温度以制备固体的氧化锂在硝酸锂中的产物。例如,并且如上所述,所得固体产物可以以球粒、丸粒、薄片等形式制备。

[0028] 例如,当将所得固体产物被制成球粒时,这可以在造粒塔中进行。造粒塔可以充满不含水蒸汽和二氧化碳的空气(即以便于不与球粒反应)。所得球粒可以用密封容器包装或可以散装处理,并且不会比例如薄片苛性钠更难以处理。因此,固体的氧化锂在硝酸锂中的产物可以易于运输等。

[0029] 例如,当将所得固体产物被制成像苛性钠一样的薄片时,熔融硝酸锂中的固体氧化锂(即热浆料/糊料)可被涂覆在冷却滚筒的外表面上。然后通过例如刮刀将所得冷却的固体产物从滚筒表面剥离,以形成薄片产物。

[0030] 电池制造商只需要加热球粒、薄片、丸粒等,直到硝酸锂相软化,然后添加过渡金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐或硝酸盐(以粉末形式)和任何其他需要的东西,然后根据需要加热所得混合物,以制备电极进料材料。因此,固体的氧化锂在硝酸锂中的产物代表了电池电极制备的理想进料材料。

[0031] 在一个实施方案中,热分解还可以产生氧气和氮的氧化物(即作为副产物流)。这些气体可以被收集并且例如传送到硝酸制备阶段(即生成硝酸)。在硝酸制备阶段,可以以已知的方式将氮的氧化物和氧气吸收到水溶液中以形成硝酸。因此,可以从该方法中“回收”硝酸。此外,就硝酸而言,这样的副产物气体的捕获和使用可以有助于本方法的“封闭”。

[0032] 在一个实施方案中,为了解决一氧化氮等的任何损失,可以提供补偿阶段。在补偿阶段,可以通过氮在过量空气中催化燃烧制备氮的氧化物(即,如通过奥斯特瓦尔德法在工业规模上广泛实施的)。来自催化燃烧的所得气态流可以被收集并传送至硝酸制备阶段以生成另外的硝酸。就硝酸而言,这可以进一步有助于本方法的“封闭”。

[0033] 在一个实施方案中,为了解决一氧化氮等的任何损失,可以提供补充阶段。在补充阶段,可以通过使氮在过量空气中的催化燃烧产生氮的氧化物(即如通过奥斯特瓦尔德法在工业规模上广泛应用的)。来自催化燃烧的所得气流可被收集并传送至硝酸生产阶段以进一步产生硝酸。就硝酸而言,这可以进一步有助于本方法的“封闭”。

[0034] 在一个实施方案中,由硝酸制备阶段制备的硝酸可用于位于热分解阶段之前的阶段。例如,在预热分解阶段,硝酸可以与含锂硅酸盐矿物(例如通常为活化的锂矿石,例如锂

辉石或其他富锂金属硅酸盐矿物)混合。该混合物然后可以经历浸出阶段,在所述浸出阶段中硅酸盐矿物中的有价锂以硝酸锂的形式从硅酸盐矿物中浸出。硝酸锂可以被分离,然后经历上述热分解过程以形成氧化锂在硝酸锂中的产物。因此,就硝酸而言,以与W02017/106925的方法类似的方式,本方法可以仍然被认为是“封闭的”。

[0035] 在一个实施方案中,该方法还可以包括结晶阶段,在所述结晶阶段中由浸出阶段制备的硝酸锂溶液被浓缩并结晶以形成相对纯的 LiNO_3 结晶。这种结晶的 LiNO_3 可以从溶液中分离,例如通过离心分离。分离的 LiNO_3 结晶随后可以经历热分解过程以形成氧化锂在硝酸锂中的产物。

[0036] 在方法变型中,一些或全部热分解的氧化锂在硝酸锂中的产物的可以转化为锂金属,例如通过还原方法转化。在这方面,热分解的氧化锂在硝酸锂中的产物可以通过将热传送到还原方法(即没有中间冷却)。还原方法的锂金属产物可以代表经济上更有利的产物,因为它具有超越电池制备的应用,例如在高科技/高级合金中(例如用于航空航天应用)。

[0037] 在该方法变型的一个实施方案中,还原方法可以包括将氧化锂在硝酸锂中的产物与碳源(例如无灰碳团块)一起加热至足以引发硝酸锂和碳之间的反应的温度。在这方面,注意到硝酸锂和碳之间的反应是高度放热的;它本质上是一种与火药(即其中使用硝酸钾而不是硝酸锂)原理相同的反应。通常,该反应的温度足以使硝酸锂和氧化锂二者中的锂被还原成锂金属,同时碳源被氧化成气态形式。

[0038] 虽然硝酸锂和碳之间的反应可以被引发,但还原方法的一部分持续的热可以来自继续与碳源反应的共混产物的硝酸锂组分(即,因为它直接被传送到还原方法)。因此,在还原方法中,硝酸锂和碳反应以及氧化锂还原反应可以并行发生。如上所述,前面的反应是强放热的,而后面的反应是强吸热的。

[0039] 在这方面,可以控制热分解产物中硝酸锂和氧化锂的比例,使得驱动制备锂金属的反应所需的一些热能可以由硝酸锂和碳源之间的反应提供。

[0040] 在该方法变型的一个实施方案中,紧接着还原成锂之后,蒸汽形式的锂金属和气态氧化碳可以如此迅速地被冷却,使得反应逆转的任何趋势(即,锂金属氧化成氧化锂,并且气态氧化碳重新形成元素碳)被预先阻止。例如,为了防止形成锂金属蒸汽和气态氧化碳的反应逆转,蒸汽的共混物可以通过超音速膨胀快速冷却,例如通过使其穿过缩放(拉伐尔(de Laval))喷嘴快速冷却。通过在拉伐尔喷嘴的入口和出口之间保持足够的压差来获得超音速膨胀。

[0041] 在该方法变型的一个实施方案中,从拉伐尔喷嘴排出的气体的温度可以低于锂金属的沸腾温度,从而导致锂金属凝结成分散在氧化碳气体中的细小液滴。这允许所得液态锂金属和气态氧化碳彼此分离。例如,液态锂金属和气态氧化碳可以被传送通过旋风分离阶段。旋风分离阶段产生液态锂金属产物,该产物可以进一步被冷却成固体并安全储存。固体锂金属产物可以在环境温度下安全储存,前提是它被容纳在气密容器中,或者以其他方式阻止其接触空气或湿气(例如,通过将其储存在非水液体(如油)下)。分离的气态氧化碳也可以被捕获并作为燃料重复使用,例如用于煅烧富锂硅酸盐矿物锂辉石的精矿——该方法的原始进料材料(例如,其中产生的气态氧化碳是一氧化碳,这可以在空气中燃烧以释放能量并产生二氧化碳)。

[0042] 在一个替代的实施方案中,用于热分解方法的硝酸锂源可以包括盐沼(例如来自

南美洲盐水湖的盐水—例如来自阿根廷、玻利维亚和智利的“锂三角”的湖的盐水)。

[0043] 在该替代的实施方案中,来自盐沼的硝酸锂可以通过从盐沼处理阶段取得富锂盐水,特别是氯化锂-LiCl,并向其中添加硝酸盐,例如智利硝石(NaNO_3)来制备。所得混合物然后可以经历热处理阶段,例如蒸发,以制备硝酸锂溶液。

[0044] 在该供替代的实施方案中,对富锂盐水和硝酸盐混合物的热处理可以使得食盐(NaCl)从溶液中沉淀,从而产生硝酸锂溶液。该溶液然后可以形成制备用于热分解阶段的硝酸锂原料的基础。

[0045] 本文还公开了一种由硝酸锂制备锂金属的还原方法。所述还原方法包括将硝酸锂与碳源(例如,无灰碳团块)一起加热到足以引发硝酸锂和碳之间的反应的温度,从而使锂还原为锂金属,并且使碳源被氧化成气态形式。

[0046] 有利地,并且如上所述,维持足够高以足以导致锂被还原成锂金属的温度所需的热能的一部分可以由硝酸锂和碳之间的强放热反应提供。例如,硝酸锂和碳之间的强放热反应可以产生至少 $1,500^\circ\text{C}$ (可能高达 $2,000^\circ\text{C}$)的温度。在这些温度下,进料材料中的锂将被还原为锂金属。

[0047] 在一个实施方案中,被加热的硝酸锂可以存在于硝酸锂和氧化锂的混合物中。该混合物可以是上述热分解方法的产物。这种混合物可以作为热糊料/浆料进料至锂还原方法。同样,维持引起氧化锂还原成锂金属所需的高温所需的热能的一部分可以由共混物的硝酸锂组分与碳之间的强放热反应提供。

[0048] 在一个实施方案中,紧接着还原之后,蒸汽形式的锂金属和气态二氧化碳(以及来自硝酸锂和碳之间反应的任何氮气)可以快速冷却以便于形成液态锂金属和副产物气体。例如,锂金属蒸汽和气态二氧化碳等可以通过膨胀快速冷却,例如通过穿过缩放(拉伐尔)喷嘴的超音速膨胀快速冷却。

[0049] 所得液态锂金属和气态二氧化碳等可以彼此分离,例如通过将它们传送通过旋风分离阶段(例如串联的两个旋风分离器)。气态二氧化碳(例如一氧化碳)可以任选地被捕获并作为燃料重复使用。

[0050] 本文还公开了一种由硝酸锂制备氧化锂的系统。该系统包括热分解反应器,其被配置成使得硝酸锂的一部分能够在其中被热分解以形成氧化锂,并且使得硝酸锂的剩余部分不分解成氧化锂。

[0051] 在一个实施方案中,该热分解反应器可以包括罐式反应器(任选地为压力容器)。罐式反应器可以被布置成使得熔融的硝酸锂能够被添加到所述搅拌的罐式反应器的顶部中。罐式反应器还可以被布置成使得包含氧化锂的硝酸锂浆料能够从罐式反应器的底部排出。另外,罐式反应器可以被布置成在浆料上方提供气体空间,并且来自硝酸锂的分解的氮的氧化物和氧气能够被收集到所述空间中并被排出。

[0052] 通常,所述罐式反应器被配置成被加热到超过约 600°C 的温度(即高于硝酸锂的分解温度)。这种加热可以是直接或间接加热。

[0053] 例如,感应加热线圈可以位于罐式反应器内以直接加热其中的内容物。在这方面,熔融的硝酸锂是导电的,这意味着它可以使用电感应加热。

[0054] 在另一个实例中,反应器可以被从外部加热,例如通过使用布置成从外部加热反应器的燃料燃烧器燃烧燃料加热。

[0055] 可以通过由例如电感应加热线圈的作用引起的自然循环使罐式反应器的内容物被搅拌。在从外部加热反应器的情况下,可以通过合适的叶轮搅拌内容物。

[0056] 在一个变型中,罐式反应器可以采用在超过环境的压力下操作的压力容器的形式。例如,反应器可以配置成在高达约9巴表压(10巴绝对压力)的压力下操作。在这些温度和压力下,罐式反应器的典型产物可以包含在硝酸锂液体中的氧化锂固体晶体。

[0057] 在一个实施方案中,该系统还可以包括预热(例如热交换器)容器。预热容器可以任选地是搅拌的。在预热容器中,硝酸锂(例如其无水且相对纯的结晶形式)可以被加热到其约260°C的熔融温度以上。最佳地,硝酸锂可以被加热到约400°C。在该温度下,硝酸锂变得高度可移动和高度导电,从而可以以最佳形式直接转移到热分解反应器中以形成氧化锂硝酸锂中的产物。如上所述,使用预热容器可以产生更好的工艺经济性,因为通常热分解反应器需要电感应加热或燃料燃烧的外部燃烧器,每一种都往往很昂贵,而单独的预热容器可以利用热工艺流来预热和熔融硝酸锂。

[0058] 当罐式反应器采用压力容器的形式时,来自预热容器的熔融硝酸锂的压力可以通过合适的泵增加(例如直到约9巴表压),然后其被传送到热分解反应器中。

[0059] 在一个实施方案中,该系统还可以包括硝酸制备反应器(例如已知的吸收塔(column)/吸收塔(tower),或紧凑式热交换器-吸收器等)。从热分解反应器中排出的氮的氧化物和氧气可以被传送到硝酸制备反应器中,在那里它们可以以已知的方式被吸收到水溶液中以形成硝酸。当热分解反应器采用压力容器的形式时,系统可以被布置成使得捕获的气体能够在压力下流到硝酸制备反应器。

[0060] 在一个实施方案中,该系统还可以包括浸出反应器(例如压力浸出容器,例如高压釜)。在浸出反应器中,由硝酸制备反应器制备的硝酸可以与含锂硅酸盐矿物(例如活化的 β -形式的硅酸盐矿石,如锂辉石)混合。在浸出反应器中,硅酸盐矿物中的有价锂可以硝酸锂的形式从硅酸盐矿物中浸出。硝酸锂可以被分离(例如在过滤阶段),然后可以被传送到热分解反应器以形成氧化锂(即氧化锂在硝酸锂中的产物)。

[0061] 在一个实施方案中,该系统还可以包括结晶器。结晶器可以被布置成接收由浸出阶段制备的硝酸锂溶液并浓缩然后使该溶液结晶以形成相对纯的无水 LiNO_3 结晶。该系统还可包括分离器(例如离心机)。在分离器中,结晶的 LiNO_3 可以从溶液中分离,然后将分离的 LiNO_3 结晶传送到热分解反应器(或预热容器)以实现氧化锂在硝酸锂中的产物的形成。

[0062] 在一个实施方案中,该系统还可以包括燃烧器。燃烧器可以采用加压催化燃烧器的形式。在燃烧器中,氮可以在过量空气中燃烧。来自燃烧器的气态产物流(氮的氧化物)可被收集并传送到硝酸制备反应器。燃烧器因此可以提供补偿硝酸(即解决系统损失)。

[0063] 在一个实施方案中,该系统还可以包括还原炉,在其中可以将包含来自热分解反应器的氧化锂固体晶体在硝酸锂液体中的浆料与碳源(例如无灰碳团块)混合。为了协助反应控制,碳可以围绕还原炉的外围进料,而氧化锂在硝酸锂中的浆料可以从还原炉上方在中心进料。外围的碳可以在炉内形成向下倾斜到中心反应区的反应床。在还原炉中,可以使其共混物(例如在炉内中心)被加热以便于将浆料转化为锂金属(即气态锂金属)。还原炉的一部分热可以来自进料材料本身(即借助硝酸锂和碳之间的反应)。

[0064] 在一个实施方案中,浆料可以在被进料到还原炉中之前在存储容器中被预热。这样的预热可以利用热工艺流,但也可以使氧化锂在硝酸锂中的浆料处于更佳的形式以进料

到还原炉中。

[0065] 在一个实施方案中,该系统还可以包括共混容器,在其中可以控制热分解产物中硝酸锂和氧化锂的比例。在这方面,在将共混物进料到还原炉中之前,可以将另外的硝酸锂添加到共混容器中以与氧化锂在硝酸锂中的产物共混。可以优化共混物,使得驱动还原成锂金属的反应所需的一些热能可以通过硝酸锂和碳源之间的反应来提供。

[0066] 在一个实施方案中,该系统还可以包括闪蒸冷却装置。闪蒸冷却装置可以采用缩放(拉伐尔)喷嘴的形式。缩放喷嘴可以位于例如还原炉的上部出口处。锂金属产物(即气态形式)可以从还原炉的上部出口流出,穿过拉伐尔喷嘴并在此快速冷却(例如通过超音速膨胀)。在该情况下,气态锂金属可由此形成熔融的锂金属。

[0067] 在一个实施方案中,该系统还可以包括分离装置。分离装置可以采用一个或多个旋风分离器的形式。在分离装置中,熔融的锂金属可以与在转化成锂金属期间在还原炉中产生的气体(例如碳的氧化物,主要是CO、氮等)分离。分离的熔融的锂金属可以被储存在任选地加热的储存容器(例如夹套罐)中,而分离的气体(例如碳的氧化物)可以再循环,并且例如在热分解反应器之前的阶段燃烧。例如,一氧化碳可以用于含锂硅酸盐矿物的煅烧(即由此制备其活化的 β -形式,以准备用硝酸浸出)。

[0068] 本文还公开了一种用于制备锂金属的还原炉。所述炉被布置成接收氧化锂在硝酸锂中的产物以及碳源。加热所得的两者的混合物,以便使硝酸锂与碳反应,并使得产物中的锂被还原为锂金属。还原炉可以被配置成使得碳围绕还原炉的外围进料,而氧化锂在硝酸锂中的产物可以在中心进料到还原炉中。

[0069] 反应动力学(包括热和压力)和反应几何学可以通过将碳(例如无灰碳团块)外围进料到还原炉中并且将氧化锂在硝酸锂中的产物中心进料来更好地控制。在这方面,外围碳可以在炉内形成反应床,该反应床向下倾斜到位于朝向炉下部区域的中心反应区。还原反应可以在该反应区内发生。在使用中,碳可以逐渐沿着反应物质的反应床斜坡向下进料到中心反应区。如上所述,硝酸锂和碳之间的反应可以产生至少1,500°C(可能高达2,000°C)的炉温。在这些炉温下,氧化锂将容易地还原成锂金属。

[0070] 在反应引发之后,还原炉的一部分热可以来自硝酸锂和碳之间的反应,其中如上所述,设法将产物中最佳比例的硝酸锂进料到炉中。氧化锂在硝酸锂中的产物也可以在将产物进料到还原炉之前在存储容器中预热(例如以熔融硝酸锂)。还原炉可以如上述系统所述以另外的方式配置。

[0071] 本文还公开了一种用于制备电池电极的方法。所述方法包括加热氧化锂在硝酸锂中的产物以形成熔融的硝酸锂(即氧化锂分散在其中——例如以固体氧化锂晶体分散在其中)。氧化锂在硝酸锂中产物的可以按照上述方法制备。

[0072] 所述方法还包括向其中添加一种或多种过渡金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐或硝酸盐,任选地连同其他所需的电极材料一起添加。所得共混物可以被进一步热处理以制备电池电极。

附图说明

[0073] 现在将参考附图描述方法、装置和系统的实施方案,所述附图仅是示例性的。附图主要涉及纯硝酸锂(即通过如本文所述的和/或如W02017/106925中所述的方法制备的)向

硝酸锂/氧化锂共混物的转化,并且还涉及这样的共混物向锂金属的转化。在图中:

[0074] 图1是一个概念框图,描绘了从含锂硅酸盐矿物(例如锂辉石)中回收有价锂,并将回收的有价锂转化为硝酸锂和氧化锂的共混物,然后转而将这样的共混物转化成锂金属的方法和系统。在图1中,总方法分为四个“方框”,如下所示:

[0075] 1. 在硝酸中消化例如锂辉石和制备纯硝酸锂。

[0076] 2. 将纯硝酸锂部分分解成氧化锂和氮的氧化物。

[0077] 3. 将氮的氧化物转化为硝酸,用于在方框1的消化阶段重复使用。

[0078] 4. 将氧化锂/硝酸锂共混物转化成锂金属。

[0079] 图2涵盖并详细说明了图1的方框2和3,图2是示意图,其示出了纯硝酸锂晶体如何转化为硝酸锂和氧化锂的共混产物,以及来自硝酸锂的热分解的气体(氮的氧化物和氧气)如何可以重组以形成可用于总方法(例如在方框1的消化中)的硝酸。

[0080] 图3涵盖并详细说明了图1的方框4,图3是示意图,其示出了由硝酸锂和氧化锂的共混物制备锂金属的更具体的实施方案。

[0081] 图4呈现了更详细地描绘了用于由硝酸锂和氧化锂的共混物制备锂金属的还原反应器的一个实施方案的示意图。

具体实施方式

[0082] 在以下详细说明中,参考了构成详细说明的一部分的附图。在详细说明中描述和在附图中描绘的说明性实施方案不旨在进行限制。在不脱离本文公开的主题的精神或范围的情况下,可以利用其他实施方案并且可以做出其他改变。将容易理解的是,如本文一般描述的和在附图中示出的,本公开的方面可以被布置、替换、组合、分离和设计成多种不同的配置,所有这些都考虑在本公开中。

[0083] 本文所述的具体方法利用氧化锂和硝酸锂的共混物,其比例可以变化以适应特定要求。此后,在本详细说明中,新共混物将被称为“Nitrolox”。Nitrolox产物可源自广泛的初级含锂原材料,包括但不限于硬岩(硅酸盐)矿物、在例如南美洲所谓的“锂三角”发现的富锂盐水、某些粘土以及甚至矿物贾达尔石。

[0084] 首先,在以下详细说明中,将描述以下每种方法:

[0085] 1. 由主要类别的天然存在的富锂矿物,即金属硅酸盐(包括各自单独讨论的云母和粘土)和盐水制备纯硝酸锂的方法;

[0086] 2. 制备优选的氧化锂和硝酸锂的共混物的方法;和

[0087] 3. 概述这样的共混物用于制备锂电池正极和负极材料以及锂金属二者的独特用途。

[0088] 1. 由锂矿物制备纯硝酸锂

[0089] 硝酸锂是下述所有方法的初始产物。硝酸锂独特地允许便利和经济地制备氧化锂(锂氧)。如W02017/106925(即US 10,131,968和CN 106906359)中所述,锂氧是制备纯的、可销售的锂化学品的理想起点,所述锂化学品包括:氢氧化物($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)和碳酸盐(Li_2CO_3)—锂核算(lithium accounting)在工业上通常用碳酸锂当量或LCE来表示,以及元素锂。未来,锂金属有望成为新一代锂电池负极的首选材料——例如锂铝合金在航空航天工业和高强度和耐温性以及轻质是有价值的属性的其他应用中受到青睐。

[0090] A. 来自硬岩(硅酸盐)矿物的硝酸锂

[0091] 本申请人的W02017/106925(相当于US 10,131,968和CN 106906359)公开了一种从含锂硅酸盐材料中回收有价值锂的方法。这样的材料可以包括硬岩矿物锂辉石(LiAlSi₂O₆)和/或一系列其他含锂硅酸盐矿物中的任一种,包括但不限于矿物透锂长石LiAlSi₄O₁₀和锂霞石LiAlSiO₄。在本说明书中,对矿物“锂辉石”的任何和所有引用都应视为包括这些其他含锂金属硅酸盐矿物。

[0092] 在W02017/106925中,使用硝酸消化活化的锂辉石可以避免对购买和消耗昂贵且危险的化学品,例如硫酸和碳酸钠(苏打灰)的需要。W02017/106925中公开的方法还可以避免产生不想要的副产物,例如硫酸钠或石膏或方沸石(方沸石)。一个原因是硝酸允许“封闭”方法:即一旦在消化方法中消耗,硝酸几乎可以被完全重组和回收。W02017/106925中公开的方法也可以涉及最少的处理步骤。

[0093] W02017/106925中公开的方法包括将预处理的硅酸盐矿物与硝酸混合。该方法还包括使混合物经历浸出方法,该方法具有这样的条件,使得硅酸盐矿物中的有价值锂通过硝酸(浸出剂)从硅酸盐矿物中浸出以形成硝酸锂。

[0094] 在W02017/106925中,通常硅酸盐矿物预处理可以包括热处理,例如通过煅烧进行热处理,其中固体的温度可以升高到足以引起相变(例如天然存在的α锂辉石的相变,将其转化为更具反应性的β形式)的水平。

[0095] 作为浸出方法的一部分,预处理的硅酸盐矿物与化学计量过量的硝酸的共混物可以经历消化方法,所述消化方法可以在可采用一个或多个阶段的消化反应器(例如高压釜)中进行,并且可以在使得硅酸盐矿物中的有价值锂被转化为可溶性硝酸锂的条件下进行。

[0096] 期望的消化反应可以表示为:



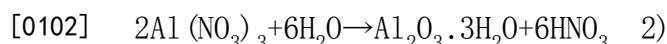
[0097] 锂辉石 硝酸 硝酸锂 叶蜡石

[0098] 不可避免地,预处理的锂辉石中的其他杂质可以通过被转化为硝酸盐而在不同程度上变得可溶,包括碱金属钠和钾、铝、铁、其他过渡金属和碱土金属(钙和镁)以及磷酸根离子。

[0099] 在W02017/106925中,浸出方法的产物是浆料或糊料,其由含有锂离子和一些其他可溶性阳离子和阴离子的水相、游离硝酸和水的残余物以及代表已基本去除其锂内容物的剩余锂辉石精矿的不溶相组成。该浆料或糊料用工艺用水稀释并进料至固液分离系统,其中从溶液中分离不溶性固体并洗涤以回收有价值锂,以产生澄清的、富含锂的母液。

[0100] 该液体由于其残余的游离硝酸内容物而呈强酸性,然后将其煮沸以浓缩并蒸馏掉大部分的游离硝酸和水;前者在进一步处理后再循环到消化反应器,而后者用作工艺用水。

[0101] 沸腾继续保持液体中一定水平的酸度(pH),因此液体中的有价值铝自动水解,形成氢氧化铝沉淀,同时蒸发形成的硝酸:

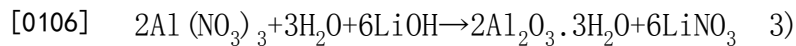


[0103] 不溶性氢氧化铝通过过滤分离并且可以进一步纯化以制备尤其是更纯的氧化铝产物。然后通过添加适宜量的氧化锂、氢氧化锂或碳酸锂,使仍为弱酸性的滤液(浓缩溶液)的pH值大约呈中性至弱碱性,所述氧化锂、氢氧化锂或碳酸锂中的任何一种在方法的各种

实施方案的下游制备。

[0104] 结果是形成了额外的硝酸锂,但由于大部分游离硝酸首先通过蒸馏从母液中分离,因此需要以这种方式再循环的锂碱的量远少于如果粗滤液中原本存在的所有游离硝酸都需要中和时的量。

[0105] 这些反应发生在搅拌罐或一系列这样的罐中。虽然在W02017/106925中没有公开,但是当液体被进料到一个或多个罐中时,可以用三水合氧化铝的细晶体对其进行引晶,并且(多个)罐中的内容物可以通过控制添加额外的氢氧化锂保持pH中性至弱碱性。这允许任何残余的有价氧化铝通过在氧化铝晶种上生长而沉淀:

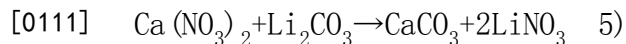


[0107] 尽管没有在W02017/106925中公开,一个或多个罐的内容物可以通过水力旋流器或水力旋流器组循环,以通过水力旋流器的底流去除较粗的氧化铝晶体部分,然后通过熟悉的固液分离方法(包括洗涤和脱水)使其与液体分离,以制备纯的三水合氧化铝结晶产物。来自水力旋流器组的溢流可以以这样的方式返回到一个或多个罐中使得其残余的三水合氧化铝细料的内容物充当借助晶体生长进一步沉淀该化合物的核。这个过程被称为“奥斯特瓦尔德熟化”。来自一个或多个罐的最终溢流是基本上不含悬浮固体的液体。

[0108] 这种“不含固体”的液体掺入额外的氢氧化锂(通过熟化氧化锂形成),以使pH值提高到以硝酸盐形式存在于液体中的有价镁以不溶性氢氧化镁(矿物水镁石)的形式沉淀的水平:



[0110] 然后,添加正确量的另一种碱金属的碳酸盐,例如碳酸钠或碳酸钾,或者优选碳酸锂(或额外的氢氧化锂,随后以正确的比例添加二氧化碳)以沉淀残余的有价钙:



[0112] 含有有价钙和镁作为悬浮固体的液体传送到澄清器,所述澄清器允许它们作为底流沉淀出来,留下澄清的溢流。该澄清的溢流传送到储罐或储存罐,而底流则传送到固液分离装置,所述固液分离装置可以是离心机,以回收不溶性固体,并清洗掉残余的富锂液体。滤液/浓缩液返回澄清器进料。

[0113] 该澄清的溢流将是一种硝酸锂溶液,所述硝酸锂溶液除了作为原始锂辉石精矿中的杂质进入系统的碱金属钠、钾和少量稀有的铷和铯之外,基本上不含其他阳离子。然而,碱土金属、铝和过渡金属基本上不存在,磷酸根离子也是如此,只能在百万分率水平下检测到。

[0114] 在W02017/106925的一个具体实施方案中,现已纯化的硝酸锂溶液可以进一步被浓缩,然后结晶形成更高纯度的固体硝酸锂LiNO₃。第一结晶阶段可以使用蒸发器/结晶器。W02017/106925还概述了可获得纯的、干燥的结晶的硝酸锂产物,并将其与富含其他碱金属硝酸盐(即钠和钾)的残余溶液分离的方法。这样的高纯度固体硝酸锂LiNO₃可以形成如本文所公开的热分解方法的进料材料,例如参考图2详细描述。

[0115] B. 来自富锂盐水的硝酸锂

[0116] 锂存在于号称南美锂三角的盐湖(盐沼)的某些盐水中。锂以离子形式存在于这样的盐水中,其浓度通常约为0.1%,可能最高达0.4%。通常以更高的含量存在的其他阳离子是钠和钾,以及不同量的镁和钙。最丰富的阴离子是氯离子和硫酸根,主要是前者,但

是所有物质的浓度和比例不仅在不同的盐沼之间而且在单独的盐沼中都不同。因此,以下对盐沼的详细描述应被理解为性质上通用的。

[0117] 通常处理(精炼)这些盐水以回收其有价锂的方法首先是使用液下泵从盐沼的固体盐物料上部40米左右特有的裂缝和其他空隙空间中抽取它们。低于该深度,裂缝通常不存在;从该深度到盐沼底部,通常遇到的都是基本上不可渗透的岩盐:含有不同浓度的氯化钾和石膏的氯化钠。液下泵将盐水转移到在盐沼干燥的硬壳表面形成的干燥盘中,在那里水分在阳光充足的高沙漠环境中蒸发。随着太阳蒸发的进行,各种盐会结晶出来,为了在单个盘中分离出单一类型的相当纯的结晶盐,将盐水从一个盘到另一个盘依次泵送,在特定的盘中保持足够长的时间,使接下来的盐通过浓缩(通过自然蒸发)和结晶基本上去除。

[0118] 首先结晶出来的是许多食盐、NaCl和/或微溶石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

[0119] 剩下的阳离子将主要是钾、镁和锂的混合物,其中氯是主要的阴离子。镁当以高浓度存在时可能是一个问题,因为它的硫酸盐和氯化物都非常易溶于水溶液。可以添加适宜量的石灰乳以将镁沉淀为不溶性氢氧化镁,但根据下面所示的反应,随后将钙添加到盐水中。

[0120] $\text{MgCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2$ 6)

[0121] 如果硫酸根离子浓度仍然很高,包括根据反应6)添加的钙在内的许多钙可以作为更多的石膏沉淀出来:

[0122] $\text{MgSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 7)

[0123] 以另外的方式,可以使用碳酸钠(苏打灰)去除钙,碳酸钠(苏打灰)使钙以不溶性碳酸盐形式沉淀出来,向盐水中添加更多的钠以产生更多的食盐。

[0124] $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl}$ 8)

[0125] 然后,随着通过太阳能蒸发进一步浓缩,氯化钾(钾碱,一种有价值的产物)在另一个蒸发盘中结晶出来。供选择地,如果容易获得,智利硝石(硝酸钠)可以在用水浸出和固液分离以除去不溶性固体后添加到浓缩盐水中,并且共混物在沸点下热蒸发,其中发生以下反应:

[0126] $\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + \text{KNO}_3$ 9)

[0127] 因为食盐是盐中溶解度最低的,所以反应向右进行,留下以硝酸钾为主的溶液,硝酸钾是一种有价值的肥料。这可以通过冷却,例如真空冷却残余盐水,并且结晶脱水来回收。通常,在一些智利硝石矿床中,可能有10%的钠离子被钾离子取代;这些也会以另外的硝酸钾的形式结晶出来。

[0128] 剩下的是残留溶液,其中锂到目前为止已经非常浓缩,并且氯离子是主要阴离子,实际上留下氯化锂的浓缩溶液,其中一系列残留盐作为微量杂质存在。

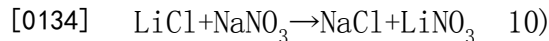
[0129] 在正常的处理中,将富锂盐水加热到70°C以上,并添加更多的苏打灰以将锂沉淀为微溶碳酸锂。这是初级锂产物,将通过相关领域技术人员已知的各种方法进一步纯化,包括再碳酸化。锂的总体回收率可能会有所不同,但通常为粗盐水中最初存在的锂的50-80%。

[0130] 到目前为止给出的说明代表在南美洲锂三角的盐沼,特别是智利重要的阿塔卡马盐沼所采用的当前技术。同样重要的是再次强调以上代表了对通用方法的高度简化的描述:其中的蒸发和结晶顺序可以根据盐水的原始组成和操作者的偏好而有所不同。

[0131] 以下说明现在代表了与已知技术的偏离。以下说明描述了一种由盐沼盐来源制备纯的结晶的硝酸锂的方法。

[0132] 该方法的起始进料是氯化锂的浓缩溶液加上残余量的其他盐,主要是食盐(即硝酸钾从其中结晶出来的残余溶液)。应该注意的是,硝酸钾的制备通常只有在处理者也可以随时获得智利硝石的情况下才成为一种选择(即一些主要的驻智利锂制造商可以随时获得智利硝石的供应)。

[0133] 在本质上是用于制备硝酸钾的方法的重复中,并且已经从盐水中回收了尽可能多的有用的有价钾后,将更多的智利硝石添加到富氯化锂盐水中,然后将共混物在沸点下热蒸发,在这种情况下发生以下反应:



[0135] 食盐再次被结晶出来,并洗涤其残留的富硝酸锂液体,留下硝酸锂的浓缩溶液。

[0136] 硝酸锂溶液被冷却,例如通过真空冷却,产生纯的硝酸锂晶体,其可以通过常规的固液分离方法,例如通过合适的过滤式离心机将其去除。残余盐水(即滤液/浓缩液)被再循环。如果需要,可以通过各种方式进一步纯化硝酸锂,例如通过另外的结晶,使用离子交换树脂从母液中去除杂质,干燥结晶物质并将其溶解在温和极性的有机溶剂中,在该有机溶剂中硝酸锂可溶但其他碱金属的硝酸盐不可溶(请参阅下文)。可以采用相关领域技术人员已知的其他纯化方法。

[0137] C. 来自其他矿物:云母、粘土和贾达尔石的硝酸锂

[0138] 锂存在于其他矿物中,其他矿物包括云母族中的一些矿物,特别是锂磷铝石(Li, Na)AlPO₄(F,OH)、锂云母K(Li,Al,Rb)₃(Al,Si)₄O₁₀(F,OH)₂和铁锂云母KLiFeAl(Al,Si)₃O₁₀(F,OH)₂。锂也可以存在于某些粘土中,这些粘土是这些云母矿物部分风化的结果,包括锂蒙脱石Na_{0.3}(Mg,Li)₃Si₄O₁₀(OH)₂。另外的第三类矿物是硼硅酸盐矿物贾达尔石LiNaSiB₃O₇OH,也可以写成Na₂O·Li₂O·(SiO₂)₂·(B₂O₃)₃·H₂O形式,以附近的塞尔维亚的贾达尔镇命名,最初只是在2006年被定义为一种独特的矿物。贾达尔石在未来有望成为锂的重要来源以及硼的来源;后一种元素的含量接近锂的五倍,这大大增加了这种资源的价值。正在进行现有技术研究以确定处理选择,但已知这些选择中没有一个是涉及使用硝酸。

[0139] 令人惊讶地发现,可以使所有这些矿物基本上溶解在热硝酸中。

[0140] 锂磷铝石、锂云母和铁锂云母

[0141] 这些是相对较软的矿物,通常不需要煅烧以使其易于被无机酸,例如硝酸浸出。在一个实施方案中,矿物在冲击式磨机或一组高压研磨辊中被粉碎,以使云母特有的“薄片”显著分层,从而改善酸的渗透,从而增加金属以金属硝酸盐形式的提取(即当使用硝酸时)。

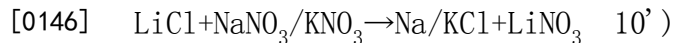
[0142] 在一个具体实施方案中,锂云母被精细研磨,根据需要进行选矿,然后以类似于从煅烧的锂辉石中回收有价锂所描述的方式与硝酸反应。大多数锂、钠、钾和铷(一种与钾相似的稀有碱金属,在锂云母中以不同但通常较低的浓度存在)转化为硝酸盐,一些以杂质形式存在的铝、钙、镁和过渡金属也是如此。使用如上文所述的针对煅烧的锂辉石的技术再次纯化在除去不溶性固体并蒸馏掉过量硝酸和许多水后留下的母液。高氟水平可能会带来挑战,因为在氟进入溶液(以氟离子形式)的情况下,往往会以微溶氟化锂的形式去除锂。有价磷以不溶性磷酸三钙(矿物磷灰石)的形式沉淀。

[0143] 虽然可以通过热分解硝酸锂,然后收集作为尾气产生的氮的氧化物和氧气,并将

它们与水和另外的氧气(来自空气)结合来回收硝酸,但硝酸的这种回收对于存在的其他碱金属,即钠和钾(和铷)是不可能的,其中钾的丰度通常最高。有多种选择用于将有价锂与其他碱金属分离。一种选择是干燥碱金属盐的共混物,并使用能够溶解硝酸锂但不能溶解其他碱金属硝酸盐的温和极性溶剂浸出有价锂。许多极性烃溶剂(如丙酮)是高度易燃的,因此不适用于该应用。然而,高度氯化的简单烃如氯仿(三氯甲烷)更安全,因此可以适合地用于溶解和分离硝酸锂。然后可以使用真空蒸馏从硝酸锂(和可能存在的任何其他固体)中回收极性溶剂,以重复使用溶剂。

[0144] 一旦硝酸锂被分离出来,残余物(主要是硝酸钠和硝酸钾的共混物)就具有作为肥料的价值,特别是在有价钾占主导地位的情况下。硝酸钾是一种有价值的肥料(广泛用于滴灌系统),并且比起氯化钾或硝酸钠更是如此,因为它包含的不是三种必需植物营养素中的一种而是两种,即钾(K)和氮(N),(第三种是磷(P))。

[0145] 在一个锂云母处理实施方案中,该实施方案可以在氯化锂源容易获得的地方(例如在盐沼环境中)应用,可以在使用温和极性溶剂浸出有价锂之前进行以下反应。在这方面,参考上述用于处理盐沼的方法,其以反应10)告终。类似于反应10)的反应可以如下使用:

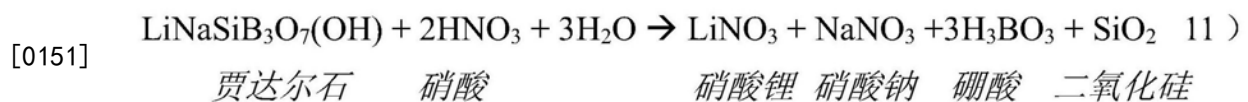


[0147] 生成的NaCl和KCl盐可以从LiNO₃中分离出来,后者在被传送到热分解阶段之前准备好被进一步纯化。

[0148] 然而,如果硝酸钠、硝酸钾和(如果存在)硝酸铷已经形成,并且没有通过如反应9)所述的程序被回收,则硝酸因此在总方法中损失。此外,如上所述,这些碱金属的硝酸盐在加热时不会以与硝酸锂相同的方式分解。然而,这种机制造成的硝酸盐损失,加上系统中硝酸盐的其他损失(因此是硝酸的损失),可以使用氨来补偿,具体地,如前所述,根据参与奥斯特瓦尔德法制备硝酸的人员所熟悉的方法,通过借助合适的催化剂(例如铂网)在空气中促进其燃烧来补偿。在这方面,1公吨氨能够补偿当形成6公吨硝酸钾时硝酸盐的损失。铷可能仅以低浓度存在。由于铷的行为与钾相似,并且对植物无毒(但是它没有肥料价值),因此无需将其与硝酸钾分离,除非其浓度特别高,在这种情况下,通过另外的方法回收它可能具有经济意义。

[0149] 贾达尔石

[0150] 硝酸还可以形成由贾达尔石制备硝酸锂的更有效方法的基础。将贾达尔石矿物研磨,然后与热硝酸反应:



[0152] 硝酸浓度不能超过硼酸的溶解度,所述硼酸的溶解度在接近沸水温度下为约24克/100毫升脱矿质水。

[0153] 可以过滤来自浸出反应器的产物以除去二氧化硅和任何其他不溶性杂质,留下澄清的硼酸溶液以及钠和锂的高溶解性硝酸盐。如果溶液被冷却,例如通过真空冷却,硼酸将以无色晶体的形式沉淀出来。在一个实施方案中,这些晶体通过倾析离心机或通过使用这种离心机的筛选变体来分离和洗涤。

[0154] 通过从水溶液中结晶将硝酸锂与其钠对应物分离提出了挑战,因为两者都高度溶

于水,具有相当的陡峭溶解度曲线。然而,如在对富锂云母的讨论中,硝酸钠不溶于某些极性溶剂,如丙酮,而硝酸锂溶解在这种液体中,使两者得以分离。

[0155] 在一个实施方案中,将来自硼酸结晶的残余物蒸发至干,研磨成粉末并与足够的丙酮共混以溶解硝酸锂。然后过滤或离心出不溶性硝酸钠并洗涤。在一个实施方案中,使用过滤离心机,留下富含硝酸锂的溶液。在真空下蒸馏该溶液,留下大量硝酸锂,同时在风冷式冷凝器中回收和冷凝丙酮以供重复使用。

[0156] 丙酮溶剂可能会造成与碱金属硝酸盐形成爆炸性混合物的风险,因此可以使用其他与丙酮极性相当但不易燃的溶剂,例如重氯化烃,如三氯甲烷。

[0157] 残余的硝酸钠可用作肥料。供选择地,根据由富锂(盐沼)盐水制备硝酸锂的方法,如果在合理的运输距离内有可用的氯化锂源,则可以按照上述反应10)中呈现的方法将其转化为硝酸锂。

[0158] 2. 用于电池正极的氧化锂-硝酸盐共混物的制备

[0159] 对于电池制造商和其他负责制造用于正极的锂/过渡金属氧化物(或氢氧化物、碳酸盐或硝酸盐)和相关化合物的制造商,硝酸锂具有某些优势。这样的正极具有如下通用组成(当在电池单元中时,正极完全放电):

[0160] LiMO_2 , 其中M是过渡金属或包含钴、镍、锰、铁、铬和钛以及可能还有(虽然不是过渡元素)铝中一种或多种的金属共混物,具有+3的氧化态;和

[0161] $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$, 其中M'是过渡金属或包含钴、镍、锰、铬和钛中一种或多种的金属共混物,具有+4的氧化态。

[0162] 这些化合物是通过将金属以其精细研磨的氧化物或盐(可以是硫酸盐、氯化物或硝酸盐)的形式与锂化合物(通常是碳酸盐或氢氧化物)一起按精确比例共混,然后加热所述共混物制备的,通常分阶段进行,直到一种或多种化合物熔融。这允许离子运输和重新排列成期望的结构化合物,所述结构化化合物例如模拟以下矿物的晶体结构:尖晶石、橄榄石、钙钛矿或一种或多种沸石(即能够容纳锂离子进入它们的晶体结构和从它们的晶体结构中出来)。通常,这些共混物是按批次处理的,包括在约850°C或更高的温度下保持10小时或更长的时间段。制备这些化合物的确切细节是严密保护的商业机密,因此上述描述是一般性的。

[0163] 用于制备这样的正极的方法通过使一种或多种组分熔融以形成导电介质开始。具有至少一种具有较低熔融温度的组分是有利的。具有在相对低的温度下分解成其相应的氧化物并且产生最少的水蒸汽或二氧化碳的成分也是有利的,否则一旦允许温度下降,水蒸汽或二氧化碳就会与材料重新结合。

[0164] 向电池制造商供应的锂的原始形式是(并且在很大程度上仍然是)碳酸锂。碳酸锂在约725°C的温度下熔融,并且直到达到约1,300°C的温度才会分解(成氧化锂)。氢氧化锂越来越受到电池制造商的青睐,部分原因是它在约460°C熔融并在925°C分解(成氧化锂)。氧化锂本身更难熔,直到温度超过1,450°C才会熔融。因此,如果要发生形成锂/过渡金属正极化合物的必要反应,则氧化锂需要另一种具有较低熔点的化合物。

[0165] 在这方面,硝酸锂可以具有独特的优势。纯硝酸锂在约260°C的相对较低温度下熔融。高于这些温度,硝酸锂会变成透明、可流动的液体,具有导电性,这意味着硝酸锂可以使用电感应进一步加热,并且可以容易地容纳用于制备给定正极材料所需的过渡金属化合

物。硝酸锂在正好约600℃时分解(根据反应12)),生成氧化锂、氮的氧化物和游离氧。

[0166] $4\text{LiNO}_3 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + 4\text{NO} + 3\text{O}_2$ 。 12)

[0167] 当分解进行到完全时,最初的1千克硝酸锂(以纯的且无水的形式)仅产生0.22kg氧化锂,但它含有相同量的锂,也就是说硝酸锂的元素锂含量仅为10重量%,而纯氧化锂的元素锂含量为46重量%。

[0168] 特别关注的是通过硝酸锂的部分分解获得的硝酸锂和氧化锂的共混物,在本文中称为Nitrolox。下表显示了分解指定量的硝酸锂的结果:

[0169] 表1. 硝酸锂/氧化锂共混物的组成

<i>Nitrolox</i> 中 Li_2O 重量百分比	分解的 LiNO_3 百分比	来自分解的损失 的重量百分比	<i>Nitrolox</i> 中锂 的百分比
0%	0%	0.0%	10.1%
10%	29%	-26.5%	13.7%
20%	46%	-42.0%	17.3%
30%	59%	-52.0%	21.0%
[0170] 40%	68%	-59.1%	24.6%
50%	75%	-64.4%	28.3%
60%	81%	-68.4%	31.9%
70%	87%	-71.7%	35.5%
80%	92%	-74.3%	39.2%
90%	96%	-76.5%	42.8%
100%	100%	-78.3%	46.5%

[0171] 线下方的数字代表含有如此丰富的氧化锂的组合物,它们不太可能以浆料或糊料形式被处理(即分解超过90%时,在高于约260℃的温度下熔融 LiNO_3 的量可能不足)。

[0172] 举例来说(在上表中以粗体突出显示),将硝酸锂加热到高于其分解温度的温度,直到75%分解为氧化锂(第2列)。此时,最初在硝酸锂中的所有锂都被浓缩成50%的硝酸锂和50%的氧化锂的物料,其可以以糊料形式(即高于硝酸锂熔融的温度,即约260℃,优选为约300℃)进行处理。然而,所得的50%硝酸锂和50%氧化锂的重量仅为纯无水硝酸锂形式时的三分之一(第3列)。因此,锂的重量浓度几乎增至三倍(从约10%到28%。第4列)。

[0173] 当以糊料形式存在时,该共混物能够使用与将材料(例如熔融盐混合物)转化为球粒(例如使用造粒塔)类似的方法容易地转化为球粒、丸粒或薄片形式。当以这种形式存在

时,这简化了处理和储存(例如,固体可以储存在密封的200升桶中)。这样的共混物的高锂含量意味着它们比碳酸锂(19%Li)和一水氢氧化锂(16%Li)具有货运优势。

[0174] 3.由Nitrolox共混物制备锂金属

[0175] 在本文公开的方法中有利且独特地直接由硝酸锂制备的氧化锂可以方便地转化为锂金属,例如通过碳热还原方法转化。重要的是,本发明人已经意识到已经开发用于通过碳热还原由氧化镁制备镁金属的设备和系统可以适用于制备锂金属。这本身就是一项重要且具有潜在高价值的创新,因为现有的制备锂金属的方法复杂且昂贵,依赖于在约450°C的温度下电解高度纯化的无水锂和氯化钾的熔融混合物。这样的现有方法的主要进料(即高纯度无水氯化锂)的制备也涉及复杂的处理。

[0176] 碳热还原方法是用于制备许多重要金属,尤其是铁和钢,还有锰、硅铁合金、纯硅和(间接)制备镁金属的基础。例如,存在用于制备钛金属的Kroll方法(使用镁金属作为还原剂)。

[0177] 更重要的是,本发明人已经认识到,通过应用最初为通过直接碳热法制备镁金属而开发的技术,可以将硝酸锂和氧化锂直接还原为锂金属。在美国专利US 9,090,954中提出了一个这样的实例,其公开了一种方法,借以将氧化镁和某种形式的碳(例如石墨、石油焦或源自煤的焦炭)的共混物制成压块,然后在炉内电加热(可以使用感应或电弧加热)到达约2,000°C的温度。这引发了可逆反应,其中根据以下方程式,氧化镁被还原为镁金属,碳被氧化为一氧化碳:

[0178] $MgO+C \rightarrow Mg+CO$ 13)

[0179] 为了防止反应逆转(从右向左进行),热蒸汽(镁蒸汽和一氧化碳)通过穿过缩放(拉伐尔)喷嘴的超音速膨胀被快速冷却,从而通过气体的膨胀如此快速地实现冷却,使得逆反应不会在任何显著的程度发生。对于喷嘴性能恶化甚至堵塞的风险,US 9,090,954中描述的方法定义了一种设备,其用于确保喷嘴保持足够热,使得没有杂质能够在其暴露的表面上凝结和增积。

[0180] 在使用纯氧化锂(其在如本文公开的方法中固有地被制备)并且仅依靠基本上不含矿物质的碳形式(例如某些等级的石油焦,或由具有天然低灰分水平的煤制成的焦炭,或首先用化学方法去除其灰分含量的煤(超净煤))的情况下,本方法可以采取较早的技术,例如Hori的程序,包括美国专利US 4,147,534和US 4,200,264中提出的程序。这些方法涉及与US 9,090,954类似的装置,但没有用于确保喷嘴保持被充分加热的特征。

[0181] 此外,在通过US 4,147,534和US 4,200,264的方法碳热制备锂金属的情况下,发明人指出,穿过喷嘴并且易于在其暴露的表面上冷凝和增积的可冷凝矿物质应该不足,使得喷嘴性能下降的风险最小化。便利地,锂金属在整个扩展的温度范围内,包括在喷嘴出口处的主要条件下保持液态形式。这有利于从一氧化碳气体流等中快速分离锂金属。

[0182] 在一个实施方案中,这种快速分离可以通过采用一组或多组串联操作的旋风分离器来实现。此外,由直接碳热法产生的一氧化碳气体本身可用作燃料,包括作为天然气的部分替代品,用于煅烧含锂硅酸盐矿物的原始来源。

[0183] 涉及氧化锂的反应为:

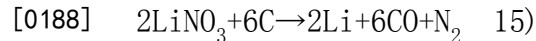
[0184] $Li_2O+C \rightarrow 2Li+CO$ 14)

[0185] 本发明人还认识到,Nitrolox共混物可以形成用于制备锂金属的甚至更简单的方

法的基础。

[0186] 迄今为止描述的碳热制备方法的一个挑战是将炉温保持在约2,000°C。唯一令人满意的方法涉及通过感应或电弧进行电加热。反应14) 是强吸热的,因此,当使电能足以迫使反应14) 向右移动时,加上由于所涉及的非常高的温度而发生的不可避免的损失,整个还原方法变得昂贵。

[0187] Nitrolox固有地包含以硝酸根离子的形式的能量。Nitrolox共混物可以规定提供一些能量来实现氧化锂的碳热还原。涉及Nitrolox的硝酸盐部分的反应如下:



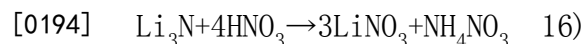
[0189] 硝酸锂和碳之间的反应是高度放热的;它与火药(即使用硝酸钾而不是硝酸锂)的基本原理相同。对于Nitrolox共混物,反应14) 和15) 可以平行发生。如上所述,反应14) 是强吸热的,而反应15) 是强放热的。因此,通过反应15) 释放的能量可以抵消驱动反应14) 所需的一些能量。这可以代表显著的节省,因为驱动反应14) 所需的能量通常以电力的形式提供。

[0190] 将反应14) 与反应15) 进行比较表明,后者产生的气体体积明显大于前者。发明人已经注意到,更高的气体体积可以导致设备尺寸的边际增加。然而,在反应器内的条件下,气体是非反应性的,同时也改进了方法控制。稍后参考图3和图4提供了使用Nitrolox和近无灰碳制备锂金属的合适设备的描述,所述Nitrolox和近无灰碳单独进料到炉中。

[0191] 反应14) 和15) 通过使锂金属蒸汽和气态副产物穿过缩放(拉伐尔)喷嘴进行超音速膨胀而终止,然后通过一组或多组旋风分离器(例如串联操作的)将冷凝的锂金属从这些气体中快速分离。可以收集所得锂金属,然后进一步纯化(即通过单独的下游方法获得所需程度的锂金属纯度,例如通过真空蒸馏—可以进一步纯化锂金属的常用工业方法)。

[0192] 因此,应该例如氧化锂、氮化锂、碳和/或其他难熔固体材料会被穿过拉伐尔喷嘴并进入旋风分离器的锂蒸汽和一氧化碳携带,这些可以容易地通过单独的下游方法(即,例如真空蒸馏)分离。

[0193] 在这方面,应该注意的是,氧化锂直到温度超过1,450°C才熔融,而氮化锂约850°C的熔点,这意味着在通过真空蒸馏纯化金属锂的过程中,其各自将保持固体形式。此外,如果在这样的真空蒸馏之后(即在游离的锂金属被蒸馏掉之后)剩下有任何氮化锂形式的有价值锂,可以通过将氮化锂添加到稀硝酸中来简单地回收这些有价值锂,在稀硝酸中其形成硝酸锂和硝酸铵:



[0195] 下文将具体参考图3和图4更详细地描述以上概述的用于制备锂金属的方法和系统。

[0196] 总方法(Nitrolox和锂金属制备-图1)

[0197] 现在参考图1,由锂辉石制备Nitrolox(即硝酸锂和氧化锂的共混物)和锂金属的总方法示意性地显示为方法框图。总方法显示为包括四个“方框”1-4。

[0198] 在方法方框1中,(a) 锂辉石被传送到煅烧窑中,以便在煅烧窑中被活化,该煅烧窑利用例如天然气燃烧。任选地,煅烧窑可以使用包含来自锂金属制备的一氧化碳的再循环燃料气体的补充。然后,来自煅烧窑的所得活化(β) 锂辉石被传送到消化阶段(例如高压釜),以通过与硝酸接触在升高的温度和压力下被消化。消化阶段的硝酸可以在硝酸制备设

备中制备(总方法的方框3)。硝酸制备设备的原料可以包括来自消化阶段和硝酸锂热分解阶段(总方法的方框2)中的每一个以及来自补偿阶段(例如氨与空气的催化燃烧阶段-参见本文图2)的挥发物/尾气。

[0199] 在方法方框1的消化阶段,β-锂辉石用硝酸浸出以制备硝酸锂。将硝酸锂从β-锂辉石消化的残余材料中分离并纯化,包括通过硝酸锂结晶阶段进行纯化。这产生了相对纯的硝酸锂,准备用于热分解阶段(方法方框2)。

[0200] 在方法方框2中,相对纯的硝酸锂可以被传送到存储(预热)容器,在所述容器中它被加热到熔融状态(例如,通过热工艺流体)。该预热降低了热分解反应器的负荷。然后将熔融的纯硝酸锂进料到热分解反应器(通常是电感应加热或外部燃烧的反应器),在该反应器中将硝酸锂加热到其分解温度以上保持给定的时间段,从而使硝酸锂的一部分分解成氧化锂,同时产生气态的氮的氧化物。硝酸锂的部分分解产生氧化锂固体晶体在熔融硝酸锂中的共混物。

[0201] 同样在方法方框2中,这种氧化锂在硝酸锂中的共混物从部分分解反应器中取出并立即冷却到硝酸锂分解温度以下(例如在热交换器中)。在对热分解反应器加压的情况下,产物(固体氧化锂在熔融的硝酸锂中)也可以减压。因此,该产物是Nitrolox浆料/糊料(即包含固体氧化锂在熔融的硝酸锂中的浆料/糊料)。如图1所示,该浆料/糊料的一部分可以(以Nitrolox形式)被传送到固体形成阶段(例如造粒塔(tower)/造粒塔(column)等),在那里它被冷却并形成总方法的固体产物。另一部分可以被传送到锂金属制备(总方法的方框4)。

[0202] 在方法方框3中,来自消化阶段和热分解阶段各自的挥发物被合并、冷却并传送到硝酸制备设备(例如吸收塔(column)/吸收塔(tower),或紧凑式热交换反应器等)。可向该合并流中添加补偿的多种氮的氧化物,其在催化燃烧反应器中单独产生,在所述燃烧反应器中氨在空气中燃烧。来自硝酸制备设备的所得硝酸在方法方框1的消化阶段重复使用。

[0203] 在方法方框4中,Nitrolox共混物浆料/糊料在还原炉中被还原成锂金属。通常,Nitrolox共混物如果为固体形式(即因为它在部分热分解后已被冷却到硝酸锂的熔点温度以下),则在存储罐中再熔融。这种再熔融是在Nitrolox共混物与碳源一起在中心进料到还原炉之前进行的。通常,碳基本上不含形成灰的矿物质,并且围绕还原炉的外围进料,以便于形成向下倾斜的碳床。在还原炉中,硝酸锂组分反应放热并提供一部分热能以达到足够高的温度,从而使原料中基本上所有的锂都(通过与碳反应)被还原成锂金属。正如参考图3和图4更详细地描述的那样,热的锂金属蒸汽与气态副产物一起随后通过穿过拉伐尔喷嘴的超音速膨胀快速冷却,然后彼此分离以回收锂金属。

[0204] 现在将参考图2更详细地描述图1的方法方框2和3。

[0205] 氧化锂制备和硝酸再循环(图2)

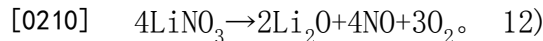
[0206] 现在参考图2,在总方法方框1中制备的纯无水硝酸锂晶体21被输送到液态硝酸锂存储罐22中。硝酸锂晶体21可以通过变速螺旋输送机输送(即控制方法进料速率)。存储罐22的内容物保持在高于硝酸锂的熔点(大约260°C)的温度并且通常高于300°C。温度由围绕罐的部分的夹套保持。夹套包括多个通道,碱金属盐:硝酸钾、硝酸钠和硝酸锂的混合物流过所述通道。这些可以作为如W02017/106925中详述的纯硝酸锂制备方法的副产物被制备。熔融盐的该循环流的温度保持在高于罐22的内容物的温度下,以确保保持后者的期望温

度。在进入罐22时,硝酸锂晶体21迅速熔融并添加到透明的流动液体中。

[0207] 根据所述方法的需要,罐22的内容物通过泵23输送到分解反应器24。在分解反应器24在压力下操作的情况下(即反应器24具有压力容器-高压釜的形式),泵23可被配置成将熔融的硝酸锂的压力升高到约10巴(9巴表压)的压力,即高达硝酸锂分解反应器24的操作压力。反应器24的内容物保持在纯硝酸锂的分解温度(约600°C)或其以上。

[0208] 在反应器24中,温度借助电感应线圈24a通过电感应保持,所述电感应线圈24a示意性地以截面示出为位于反应器24内。然而,在反应器的另一种形式中,温度可以通过外部燃料(例如天然气)燃烧器保持,所述燃烧器从外部加热反应器及其内容物(即间接加热)。

[0209] 在分解温度下,通过电感应等添加的能量用于根据反应12)分解硝酸锂:



[0211] 氧化锂形成小晶体,其保持悬浮在熔融的硝酸锂中。

[0212] 反应12)进行的速率与电能等能量的输入速率直接相关。已经观察到气体(一氧化二氮和氧气)的形成不会引起熔融硝酸锂起泡。

[0213] 从表1(上图)可以看出,硝酸锂转化为氧化物的实际最大转化率为约80%,相当于按重量计60%的氧化锂在40%的硝酸锂中的共混物。值得注意的是,该共混物的锂含量与三倍的硝酸锂物料的锂含量相同。

[0214] 氧化锂晶体在熔融的硝酸锂中的共混物(Nitrolox浆料/糊料)在约600°C的温度下离开反应器24(当反应器24是压力容器时,任选地在大约10巴的压力下)。相对于无水硝酸锂进入反应器24的速率,该浆料/糊料离开反应器24的速率将在很大程度上取决于硝酸盐分解成氧化物的期望程度,如表1中所概括的。

[0215] 热Nitrolox浆料/糊料的一部分未经进一步处理直接被传送到制备锂金属的设备,如以下参照图3和4进一步详细讨论的那样。随后,热Nitrolox浆料/糊料的剩余部分(或者,在没有现场制备锂金属的情况下,所有的热Nitrolox糊料/浆料)借助热交换器25部分冷却,在所述热交换器25中,它被熔融盐(即钠、钾和锂的硝酸盐共混物)的逆流冷却到大约300°C。这转而会加热熔融盐共混物流,以在总方法的其他地方重复使用。

[0216] 部分冷却的Nitrolox浆料/糊料然后通过泵26被传送到造粒塔(未示出),在那里使用相关领域技术人员熟悉的设备和系统将其分成直径约1-2mm的液滴。当液滴下落通过向上传送通过造粒塔的冷却、干燥的大气时,液滴会固化(冻结),以被收集、运输并密封在容器内。例如,可以使用装有气密盖的200升容量不锈钢桶。通过造粒塔的干燥空气在排放到大气之前使用方法用水洗涤灰尘和其他污染物。

[0217] 在反应器24是压力容器的情况下,泵26可以采用合适的正排量泵的形式,该泵使通过它的Nitrolox浆料/糊料进行减压(即泵26可以作为压头回收装置反向操作)。因此,离开反应器的Nitrolox浆料/糊料的大部分压力可以被传送(例如直接)回到进料泵23,或者它可以被交换为中间液压流体,该中间液压流体可以用于在压头回收泵26和进料泵23之间传递压力。在每种情况下,得到的部分冷却、部分减压的Nitrolox浆料/糊料随后被传送到造粒塔。

[0218] 根据反应12)的右侧,并且也在大约600°C的温度下,主要是一氧化氮和氧气的共混物的来自反应器24的热尾气传送(任选地在压力下)到混合器27。在混合器27中,气体与来自总方法中其他地方的气体(以及,任选地,雾或蒸汽形式的水)共混。

[0219] 在例如由于其回收效率低下,或由于Nitrolox产物中硝酸根离子的损失导致的活性氮(即一氧化氮NO和二氧化氮/四氧化二氮,分别为NO₂和N₂O₄)从系统中损失的情况下,这些活性氮的损失被补偿。例如,无水氨是作为加压液体购买的,以这种形式将其在例如公路罐车中运到现场,并使用相关领域技术人员熟悉的系统储存直至需要(任选地在压力下)。从储存处抽出无水氨。任选地,当反应器24作为压力容器操作时,可以在至少等于来自反应器24的尾气的压力(例如大约10巴(9巴表压))的压力下抽出无水氨。

[0220] 借助与根据奥斯特瓦尔德法制备硝酸所涉及的方法密切相关的方法,根据反应17,氨在可以借助空气压缩机33压缩的环境空气(例如在加压反应器24的情况下)中,在可以是铂丝网或其他材料(例如过渡金属氧化物或其氢氧化物、碳酸盐或硝酸盐的合适共混物)的催化剂上反应(燃烧),以形成一氧化氮: $4\text{NH}_3+5\text{O}_2\rightarrow 4\text{NO}+6\text{H}_2\text{O}$

[0221] 17)

[0222] 反应17)右侧的气体温度可以是约700℃。这些气体在混合器27中与来自反应器24的尾气共混,来自反应器24的尾气几乎一样热,大约为600℃。这些气体也与来自硝酸锂制备的尾气和蒸汽共混,并且可以通过气体压缩机31增加其压力(例如增加到大约10巴),所述气体压缩机31也用于在绝热条件下加热所述尾气和蒸汽直到它们与进入混合器27的其他气体一样热。

[0223] 来自混合器27的所得合并气流分三个阶段冷却:首先,使其通过壳管式容器形式的热交换器28,相对冷的(最初大约150℃)碱金属熔融硝酸盐共混物流过所述热交换器28的管,其转而被加热。部分冷却的气体然后通过水冷换热交换器29,所述冷却水是工艺用水,然后传送到硝酸吸收塔30。该塔也借助循环通过管的冷却水冷却,所述管分散穿过塔填料。在该塔内发生以下反应,导致硝酸的形成:

[0224] $2\text{NO}+\text{O}_2\rightarrow 2\text{NO}_2$ 18a)

[0225] $3\text{NO}_2+\text{H}_2\text{O}\rightarrow 2\text{HNO}_3+\text{NO}$ 18b)

[0226] 在反应18b)中形成的NO再循环到反应18a)。

[0227] 通常,来自吸收塔30的硝酸通过在精馏塔中蒸馏,浓缩至合适的浓度,以用于从富锂矿物中浸出有价锂(即,在方法方框1的消化阶段)。

[0228] 所示离开吸收塔30顶部的尾气是大气氮、一些残余氧气和少量水蒸汽和未反应的氮的氧化物的共混物。然后可以将废气共混到传送到锂辉石煅烧炉的入口空气供应中(即在方法方框1中)。在一个变型中,加压尾气可以被进料到合适的燃气轮机以从其中回收能量。

[0229] 如图2中显示和描述的方法设置与包含锂辉石的待处理的原始富锂矿物的情况最密切相关。然而,应当理解,图2的方法设置不应被视为将总方法的范围限制到该矿物。如前所述,其他矿物和锂盐可以构成制备纯硝酸锂晶体的设备和装置的进料。

[0230] 锂金属制备(图3和4)

[0231] 现在参考图3,在再熔融/储存容器41中将硝酸锂和氧化锂的共混物(Nitrolox)制备成合适的配方(例如共混物可以通过添加另外的硝酸锂来调整)。可以使用在围绕容器的夹套中循环的热熔融硝酸盐等盐将容器41加热到约400℃的温度。

[0232] 热共混物以受控速率被抽出并进料到碳热还原炉40,该炉通常在压力下操作。还向炉40进料一定量的来自煤的基本上无灰的焦炭形式的碳,所述煤已经通过如本领域技术

人员所了解的酸洗和碱洗过程除去了任何形成灰的矿物质。供选择地,一些煤(例如来自印度尼西亚部分地区和新西兰的煤)天然含有非常低的灰分,这些可以不需要化学清洁。类似地,有些等级的石油焦也含有非常低水平的灰分(但是“塔底”石油焦很少属于这一类)。一旦煤根据需要被化学除灰,则基本上无灰的煤在焦炉中热解(在一个实施方案中)以驱除基本上所有的挥发物以使煤/焦炭的氢含量最小化。供选择地,石墨可以用作碳源,只要它包含很少的灰分,如果有,优选小于0.5重量%,甚至更好地小于0.2重量%的灰分。

[0233] 通常,炉40的内容物保持在高于1,500°C(可能高达约2,000°C)的温度。炉40可以任选地包括适当放置的感应线圈43(例如,引入炉壁中的螺线管,该螺线管基本上包围炉40的内容物并围绕拉伐尔排放喷嘴42)。在另一个实施方案(未示出)中,所需的温度可以借助碳电极来保持,在其尖端和炉40中的碳团块之间触发电弧。

[0234] 炉40被设计成在使内容物保持在1,500°C以上的温度的情况下操作。因此,炉40可以由石墨或其它致密碳砖全部填满。在实施方案中,当炉40的进料包含仅呈氧化锂形式的有价锂或含有极少硝酸锂的Nitrolox共混物时,锂还原所需的高温可以通过由感应线圈43供应的电能来维持。在其他实施方案中,当供应到炉40的Nitrolox共混物包含更高比例的硝酸锂时,从硝酸锂和碳之间的反应(反应15)释放的能量可以部分地取代在锂仅作为氧化锂供应的情况下使用的一些电能。

[0235] 在图3的实施方案中,可以将额外的硝酸锂添加到储存容器41中的Nitrolox共混物中(即可以不断监测容器41的内容物以确保大量但受控的硝酸锂内容物存在于炉进料中)。

[0236] 在操作中,在不使用粘合剂的情况下制备的尺寸基本均匀的压块形式的低灰分碳借助多个靠近壁排放的入口添加到炉40中,如图3所示(该截面图仅显示了两个,然而,实际上可以有至少四个、六个或更多个这样的入口,其围绕炉子的圆周以一定的间隔均匀地排列,对于较大的炉,甚至有更多个)。这导致所得的碳床形成向内的锥形表面,该表面在炉的常规操作过程中自然形成。

[0237] Nitrolox以这样的方式从炉上方在中心添加,使得它作为单股流落入反应器40的中心(即通常落入碳床的锥形表面的中心下部),接着它接触碳。根据反应15)发生强放热反应,在此转载。

[0238] $2\text{LiNO}_3 + 6\text{C} \rightarrow 2\text{Li} + 6\text{CO} + \text{N}_2$ 15)

[0239] 同时,Nitrolox中存在的氧化锂根据反应14)进行反应,在此转载:

[0240] $\text{Li}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow 2\text{Li} + \text{CO}$ 14)

[0241] 如上所述,连同提供的能量一起,由硝酸锂和氧化锂之间的最佳平衡提供的补充能量使得在操作期间确保1,500°C或更高的最佳温度,即确保根据反应14)或15)制备的锂金属保持在蒸汽相中。

[0242] 在图3所示的实施方案中,反应14)和15)用于从标记为“燃烧区”的区域以气体一氧化碳的形式去除固体碳。这导致碳从靠近炉40的侧边处基本上连续的流入中心,接着该碳和Nitrolox共混物反应生成所有气态或蒸汽产物(反应14)和15)的右侧)。因此,反应器40内的最高温度被限制在其中心区域;温度朝向壁逐渐下降。这对反应器40的各个部件施加较少的应力并减少热从其中损失。

[0243] 碳也以确保燃烧区轻松地保持在反应器底部上方的速率进料。Nitrolox共混物以

这样的速率进料,使得在反应器40内保持正确操作温度和压力,以及保持热气体和蒸汽通过缩放(拉伐尔)喷嘴42合适地流动。如上所述,可以在储存容器41中精细调节Nitrolox共混物的组成以确保满足这些标准。在一个实施方案中,借助电加热,例如借助内置于反应器40中的感应线圈43,将总体温度水平维持在必要的高温下。

[0244] 图4显示了炉40的变型,其中炉40采用耐火材料衬里的压力容器40'的形式。此外,Nitrolox共混物通过共混单元45进料,其中另外的硝酸锂(左侧的流)可以共混到向容器40'的Nitrolox进料(右侧的流)中,作为方法控制程序的一部分。图4还示出了熔渣阀门47。在其他方面,容器40'与本文所述的炉40类似并且以类似的方式操作。

[0245] 与火药反应的方式类似,很明显,当硝酸锂供应充足时,反应15)会持续。如果硝酸锂的流动被中断,反应就会停止。当硝酸锂重新开始流动时,反应将重新开始。因此,硝酸锂流动及其在进料到炉中的Nitrolox共混物中的比例可用作方法控制变量。

[0246] 美国专利9,090,954背后的逻辑规定,感应线圈(即如图3所示,喷嘴42中的线圈43)应引入拉伐尔喷嘴42(即围绕喉部)以确保其喉部在操作时保持足够热以防止难熔固体在其表面凝结。如上所述,本文公开的方法可以通过供应纯的硝酸锂(并因此供应纯的Nitrolox)以及通过使用极低灰分碳来使杂质进入炉40最小化。因此,在正常操作过程中,应该没有必要给喷嘴42中的线圈43提供能量。

[0247] 尾气和蒸汽(根据反应14)和15)的右侧)将从燃烧区上升并倾向于随其携带痕量碳、氧化锂和痕量的可能已经在进料流中进入系统的任何其他难熔氧化物。分散在尾气中的细碳颗粒的存在将确保炉40内的条件保持强还原,从而防止反应14)和15)在相反(从右到左)的方向上进行。为了防止这些逆反应,在反应14)和15)的右侧产生的气体和蒸汽被快速冷却。这是通过确保从炉40的唯一排出是通过拉伐尔喷嘴42来实现的。通过该喷嘴喉部的流动是音速的,但是随着气体和蒸汽在喷嘴的发散部分膨胀并加速到超音速速度,这种加速足以在不到一毫秒的时间内将它们的温度从高达2,000°C降低到低至300°C的温度。在这些温度下,反应14)和15)逆向进行的条件不再存在,因此锂蒸汽迅速凝结成液态锂金属的细小液滴。

[0248] 在图3的实施方案中,这种气体和蒸汽的超音速流被传送到一组旋风分离器44。锂液滴从气流中分离出来,并作为底流从出口(内接头)离开旋风分离器组44。液态锂从其内接头流入原料液态锂储存罐45,其保持在使其内容物保持液态的温度(即,高于180°C,优选高于200°C的温度)。这种熔融的锂很可能含有少量难熔固体:碳、氧化锂和可能的其他矿物。储存的锂金属可以容易地通过真空蒸馏提纯;图3中未显示用于此目的的适当设备。

[0249] 可以借助液环真空泵46在拉伐尔喷嘴42下游的整个设备中保持真空条件,所使用的液体通常包括工艺用水。除了产生足够的真空条件以确保跨过拉伐尔喷嘴42的压力降低至少5倍之外,液环还用于从一氧化碳(加上一些氮)气流中洗涤残余有价锂。产生的洗涤气体用作燃料,能够补充在方法的其他地方由天然气提供的能量,包括用于煅烧原料锂辉石。在硝酸锂不是源自精炼锂辉石精矿的情况下(例如,它是南美盐沼采矿作业的产物),则可能会发现气体燃料的其他用途,例如发电。

[0250] 另外的变型

[0251] 应当理解,在本说明书中涵盖的天然锂源的范围内将遇到广泛的变化。将采取实际的工程步骤来确保这些独特的特性被充分考虑。同样,根据良好的工程实践,其他单元操

作可以包括在整个方法中,特别是用于提供服务和公用设施、有效利用废热、节约用水和使所有废物流最小化。

[0252] 在随后的权利要求和前面的描述中,除非上下文由于表达的语言或必要的含义而另有要求,否则“包括(comprise)”一词和诸如“包括(comprises)”或“包括(comprising)”的变型以包含的意义使用,即指定规定的特征的存在,但不排除另外的特征的存在或添加。

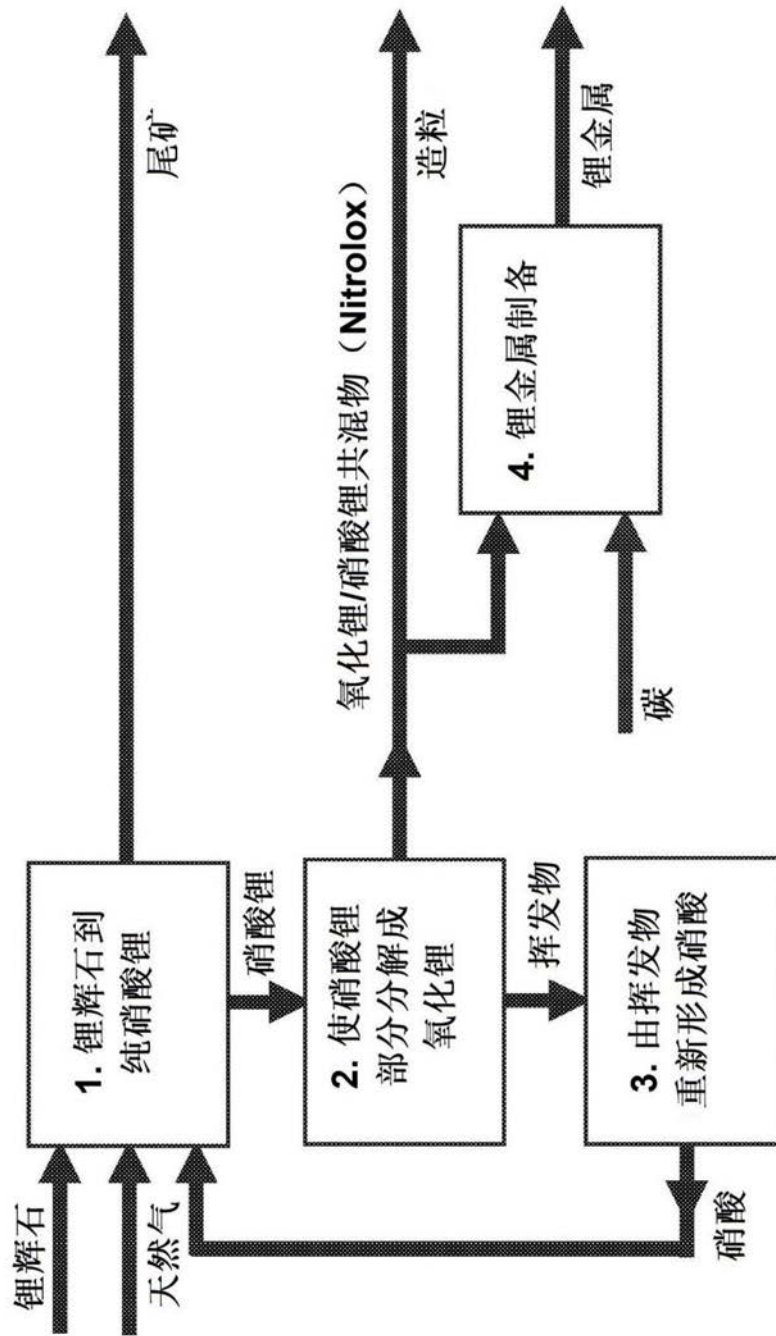


图1.总方法

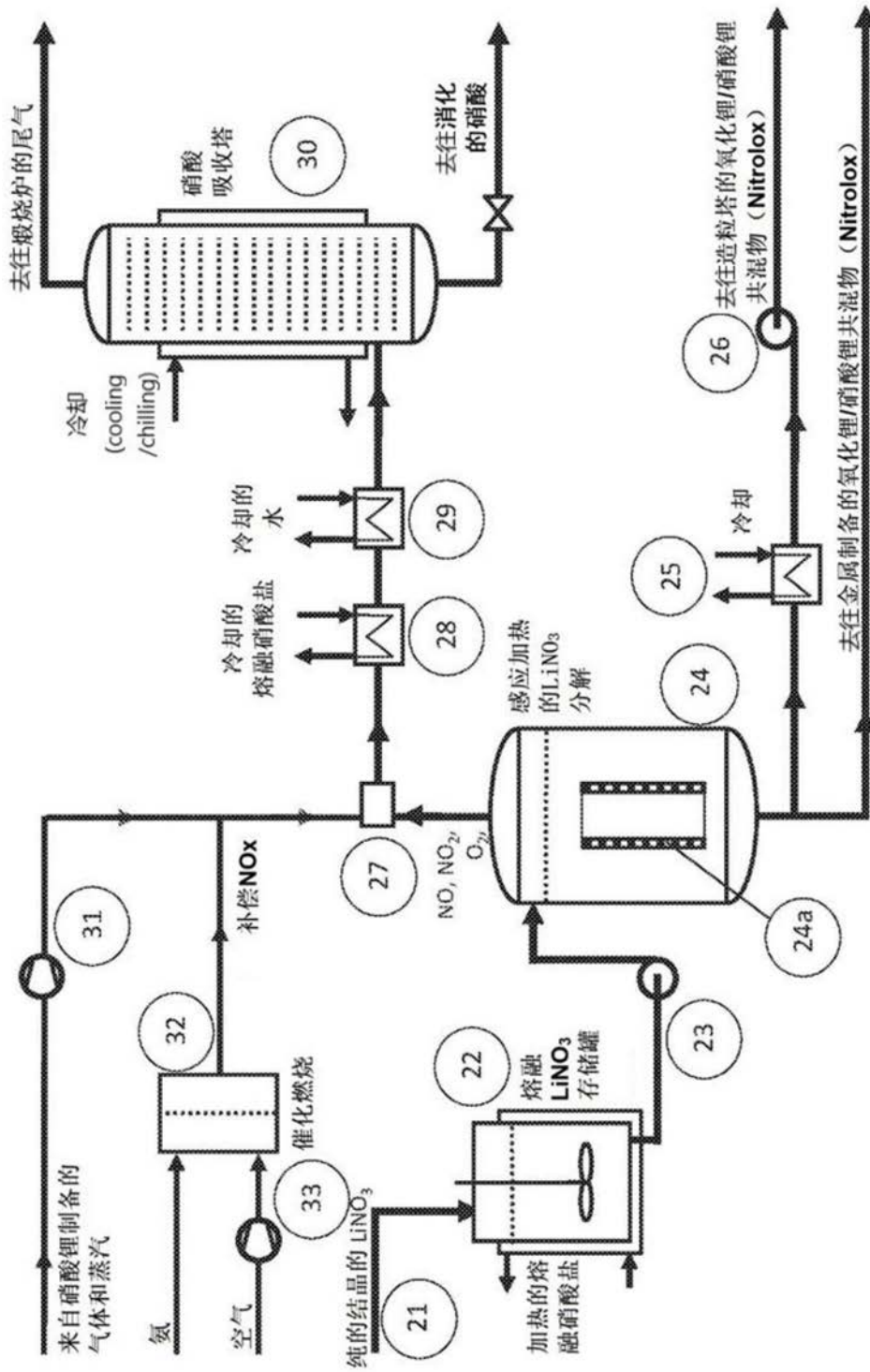


图2氧化锂制备和硝酸再循环

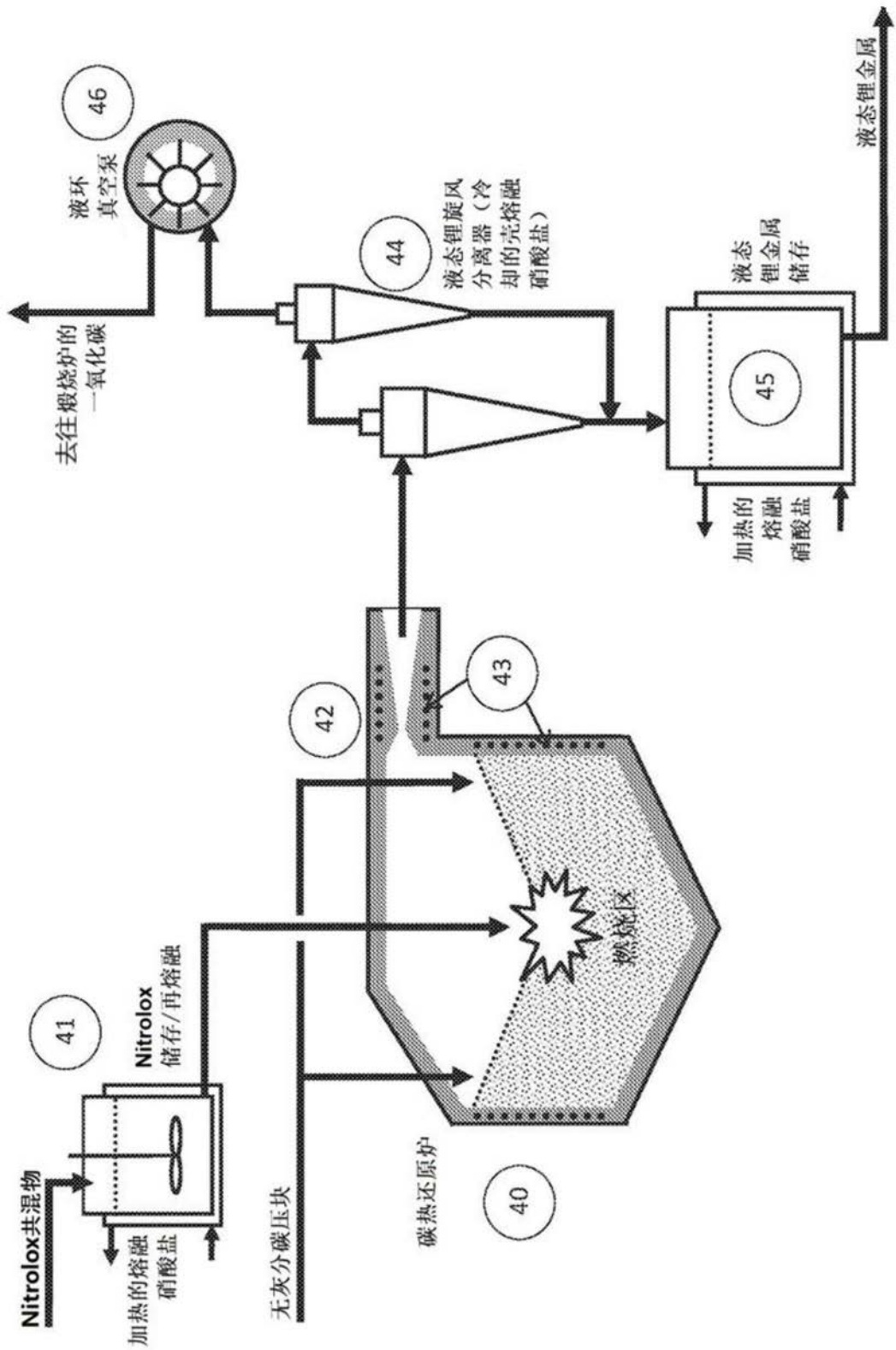


图3锂金属的制备

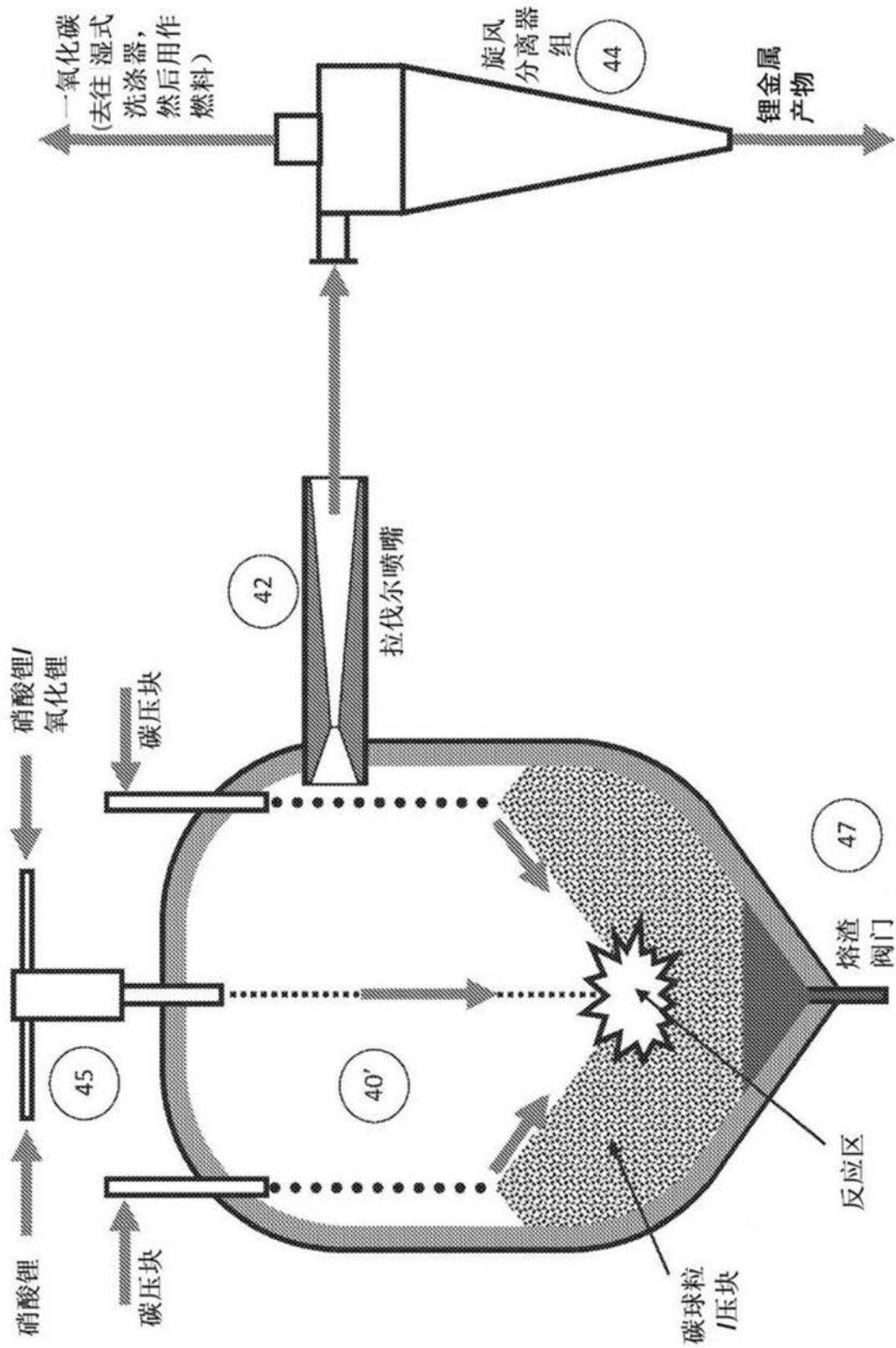


图4锂金属反应器