

# 碳酸锂苛化反应副产物的洗涤试验研究

桑园<sup>1</sup>, 张凯<sup>2</sup>, 郑雅琪<sup>1</sup>

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 四川能投德阿锂业有限公司, 四川 绵竹 618200)

**[摘要]** 随着新能源产业的快速发展,氢氧化锂作为锂离子电池的关键原料,其市场需求持续增长,因此,优化氢氧化锂生产工艺成为当前研究热点。碳酸锂石灰苛化制备氢氧化锂工艺具有流程简单、高效的特点,能够将低品位碳酸锂转化为高附加值锂产品。然而,在苛化反应过程中会生成夹带0.5%~1.2%锂的碳酸钙渣,导致锂资源损失。为提高锂的回收率,需对碳酸钙渣进行水洗以降低其锂含量。基于碳酸锂-石灰苛化工艺,本文通过试验探究了多级水洗对碳酸钙渣的提纯效果。试验结果表明,经二次洗涤后,所得碳酸钙渣的主成分含量达98.21%,锂残留量降至0.09%,显著提高了锂的回收效率。

**[关键词]** 氢氧化锂; 碳酸锂苛化; 碳酸钙渣; 水洗除杂

**[中图分类号]** TF826+.3

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 2097-2423(2025)06-0072-05

**DOI:**10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.06.011

## 0 引言

随着全球新能源产业的迅猛发展,氢氧化锂作为锂离子电池正极材料的关键原料,其市场需求呈现指数级增长态势。据 Benchmark Mineral Intelligence 统计,2023 年全球氢氧化锂需求量已达 25 万 t, 预计 2025 年将突破 40 万 t<sup>[1]</sup>。在此背景下,开发高效、低成本的氢氧化锂生产工艺成为当前锂电材料领域的研究热点。

以工业级碳酸锂为原料的苛化工艺因其反应条件温和、工艺流程简单等优势,被视为将低品位碳酸锂转化为高附加值电池级氢氧化锂的有效途径。然而,相关研究<sup>[2-4]</sup>表明,苛化反应生成的碳酸钙沉淀会通过表面吸附、晶格包裹等机制夹带大量有价锂元素(主要以 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 LiOH 形式存在)。试验数据显示,未经处理的碳酸钙渣中锂残留量可达 0.5%~1.2%,按年产 1 万 t 氢氧化锂规模计算,相

当于每年会损失 50~120 t 金属锂,直接经济损失超过 2 000 万元。目前,产生的碳酸钙渣鲜少被关注,通常作为副产品进行销售,可产生一定的经济效益。

针对这一问题,工业界普遍采用多级逆流洗涤工艺<sup>[5]</sup>。该技术不仅能有效回收 90% 以上的夹带锂(使碳酸钙渣中锂含量降至 0.1% 以下),还可同步去除 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等水溶性杂质,使副产碳酸钙纯度提升至 98% 以上,满足《普通工业沉淀碳酸钙》(HG/T 2226—2019)优等品标准。

在此背景下,本文依据碳酸锂石灰苛化工艺生产流程制备含锂碳酸钙渣,进行碳酸钙渣多级水洗试验研究,以期得到低含锂高品质碳酸钙副产物。

## 1 试验

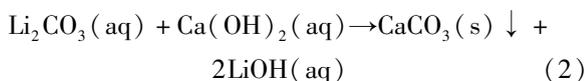
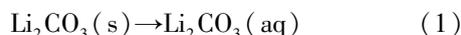
### 1.1 原料与辅料

试验所用原料为产自国内某盐湖提锂企业生产的工业级碳酸锂(Li 含量为 98%),辅料为氧化钙(工业一级品),去离子水。Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 CaO 原料元素成分分别见表 1 和表 2。

### 1.2 试验原理与方法

#### 1.2.1 试验原理

氢氧化钙与碳酸锂发生苛化反应,产生碳酸钙与氢氧化锂<sup>[6-7]</sup>。反应式见式(1)~(2)。



**[收稿日期]** 2025-09-22

**[作者简介]** 桑园(1982—),男,硕士,高级工程师,主要从事稀有金属相关的技术研究和工程设计咨询工作。

**[引用格式]** 桑园,张凯,郑雅琪.碳酸锂苛化反应副产物的洗涤试验研究[J].绿色矿冶,2025,41(6):72-76,92.

SANG Yuan, ZHANG Kai, ZHENG Yaqi. Study on the washing of calcium carbonate sludge produced as a by-product from the lithium carbonate causticization process[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(6): 72-76, 92.

表1  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  原料组分分布

组分	含量/%	组分	含量/%
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	98.00	Fe	0.0003
Mg	0.0034	K	0.0023
Na	0.0621	B	0.0098
$\text{SO}_4^{2-}$	0.0049	Si	0.0223
Cl	0.0869	Cu	0.0002
Ca	0.0031		

表2 CaO 辅料元素分布

组分	含量/%	组分	含量/%
CaO	90.120	P	0.0290
Cl	0.0016	S	0.0590
Fe	0.036	Si	0.0960
Mg	0.360		

该反应的主要动力在于碳酸钙的溶解度低于碳酸锂,因此,为促进反应向右进行,需不断加水稀释,确保更多的碳酸锂溶解。由于碳酸锂和氢氧化钙的溶解度均大于碳酸钙的溶解度,根据化学反应原理,只要碳酸锂和氢氧化钙能够提供超过反应生成物碳酸钙离解出的碳酸根和钙离子,此苛化反应在理论上从左向右进行。达到平衡时,其平衡常数  $K_a$  为:

$$K_a = [\text{Li}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 / [\text{Li}^+]^2 [\text{OH}^-]^2 = K_{sp1} * K_{sp2} / K_{sp3} \quad (3)$$

式中,  $K_{sp1}$  为反应体系  $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  终点平衡浓度, mol/L;  $K_{sp2}$  为反应体系  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$  终点平衡浓度, mol/L;  $K_{sp3}$  为反应体系  $\text{LiOH}(\text{aq})$  终点平衡浓度, mol/L。

碳酸锂和氢氧化钙的溶解度均随着温度的升高而降低,而碳酸钙的溶解度随温度升高而增加。同时,因为同离子效应,氢氧化锂在溶液中的积累,抑制了更多的氢氧化钙和碳酸锂在溶液中的溶解。所以,尽管理论上在无限稀释的溶液中反应能进行完全,但实际上反应总是进行不完全的。根据哈斯特莱克绘制的该反应相图,采用此方法获得的氢氧化锂的最大浓度为 3.5% (约 35 g/L)。此浓度的溶液含有 0.08% 的碳酸锂。

对苛化反应进行热力学计算(吉布斯自由能),获得的结果如图 1 所示。

从图 1 可知,该苛化反应的吉布斯自由能随温度变化不大,说明温度对该反应效果的影响并不大。但是在实践中,通常要求在沸腾条件下进行苛化反

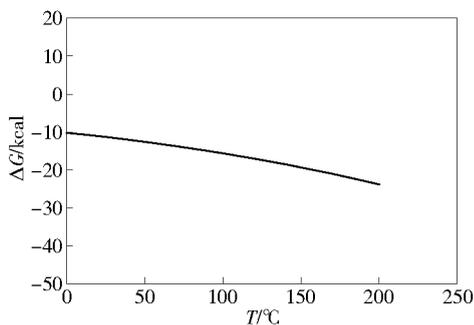


图1 吉布斯自由能随温度变化趋势曲线

应,高温不但可以有效提高反应速率,而且有助于降低苛化体系黏度,更利于碳酸钙的沉降与分离。

### 1.2.2 试验工艺流程

碳酸钙渣制备和洗涤按照图 2 流程进行。苛化反应器用于实现石灰乳和碳酸锂的苛化反应;压滤分离主要作用是对苛化得到的浆液进行固液分离;洗涤采用两级逆流洗涤,最终将碳酸钙渣中的可溶性物质(主要为  $\text{LiOH}$ ,少量  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 分离出来;干燥工序使碳酸钙渣含水量降低,便于其作为副产物的应用。

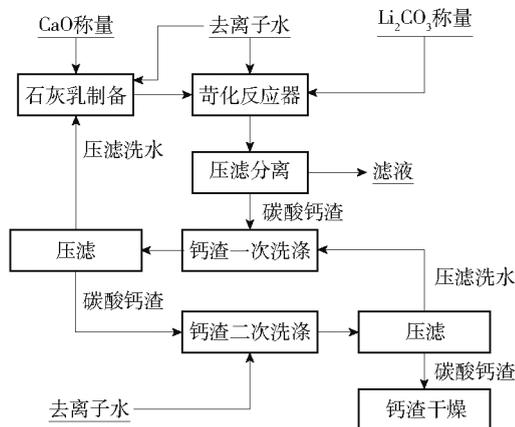


图2 试验工艺流程

### 1.2.3 试验步骤

1) 配料:称取 CaO 固体,加入定量的去离子水(固液比为 1:5.64)进行搅拌,少量多次直至完全反应。称取  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  固体,加入定量的去离子水(固液比为 1:2.37)进行悬浮搅拌调至均匀。所用搅拌加热反应容器为 100 L 玻璃反应釜,将试验分为 8 次进行,分别命名为试验 1,2,3, ..., 8,每组使用碳酸锂 5 kg、氧化钙 4.36 kg。试验材料制备如图 3(a) 所示。

2) 加热搅拌:将 45.71 kg 混合浆料与 46.06 kg 去离子水加入 100 L 反应釜中,进行搅拌加热,搅拌转速为 150 r/min,加热温度为 90 °C,保温 3 h,试验

设备如图 3(b) 所示。待冷却后进行过滤。

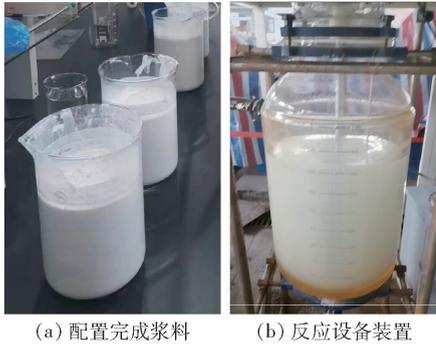


图 3 试验材料制备及设备

3) 过滤: 通过  $0.2 \text{ m}^2$  隔膜压榨压滤机对苛化反应得到的矿浆进行过滤, 过滤压力为  $0.2 \text{ MPa}$ , 实现碳酸钙固体以及氢氧化锂溶液初步分离。

4) 洗涤: 在碳酸钙产物中加入上次产物第二次洗涤的滤液, 剧烈悬浮搅拌 (搅拌转速  $150 \text{ r/min}$ ) 完成第一次洗涤, 并通过抽滤方法进行固液分离, 真空度为  $-0.05 \text{ MPa}$ 。随后在固液分离后的产物中加入去离子水进行剧烈悬浮搅拌, 完成第二次洗涤, 并通过抽滤方法进行固液分离, 真空度为  $-0.05 \text{ MPa}$ 。抽滤后的滤液用于下一批产物的第一次洗涤。

5) 干燥: 将二次洗涤完成的固体产物放入鼓风干燥箱中, 在  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温下烘干  $48 \text{ h}$ , 最终得到干燥的碳酸钙副产物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 苛化反应结果分析

苛化反应的程度, 直接影响到氢氧化锂产品的回收率, 本次试验主要考察了反应时间对产物溶液中 Li 元素转化率 (溶液中 Li/投入的 Li) 及 LiOH 溶液浓度的影响, 结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 当反应达到  $2.5 \text{ h}$  时, 苛化反应率基本接近  $98.5\%$ ; 继续延长反应时间, 苛化反应率变化不大; 此时, 溶液中的氢氧化锂浓度接近  $34.5 \text{ g/L}$ , 这也验证了理论计算苛化体系理论 LiOH 浓度最高为  $35 \text{ g/L}$  的计算结果。

为了确定合适的压滤机滤布, 对碳酸钙渣的粒

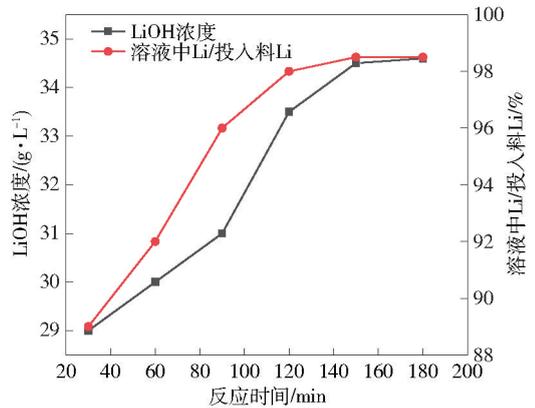


图 4 Li 元素的转化率及产物中 LiOH 浓度随时间变化曲线

度进行了分析, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 碳酸钙渣的粒度主要分布在  $1 \sim 40 \mu\text{m}$ , 因此, 为防止穿滤, 压滤机滤布过滤精度控制在  $1 \mu\text{m}$  以内。

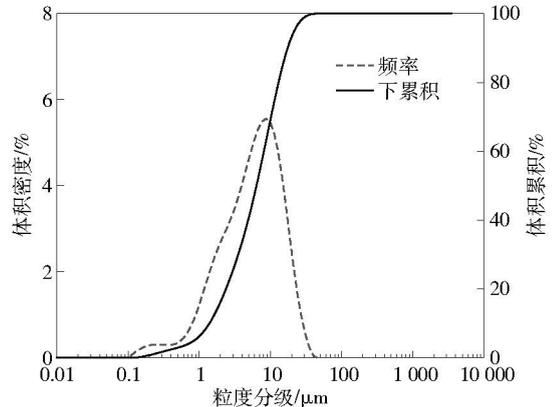


图 5 碳酸钙渣粒度分布

### 2.2 过滤过程结果分析

反应结束后, 对固液混合物进行压滤, 所得固体产物的总质量为  $127.68 \text{ kg}$  (8 次总量)。由于压滤过程中部分固体残留在压板滤布上, 清洗时造成一定的物料损失, 因此各批次试验的最终固体质量存在差异。若忽略损失, 理论计算得到的无水  $\text{CaCO}_3$  质量应为  $54 \text{ kg}$ , 由此可推算出固体产物的含水量约为  $57.71\%$ 。为确保除杂效果, 后续洗涤过程中需采用大量的洗水, 设定的洗涤液固质量比为  $3:1$ 。过滤过程物料平衡见表 3。

表 3 过滤过程物料平衡 (试验 1)

物料	Li 投入			Li 产出					
	过滤前质量/ kg	Li 含量/ %	Li 质量/ kg	滤液体积/ L	滤液 Li 含量/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Li 质量/ kg	过滤后渣 质量/kg	过滤后渣中 Li 含量/%	过滤后渣中 Li 质量/kg
数值	88.72	1.044 8	0.927	70.5	11.25	0.793 1	16.23	0.824 8	0.133 8

在搅拌与加热过程中,部分水分因蒸发而损失,同时过滤后的碳酸钙渣仍含有一定水分,因此最终滤液体积小于初始加入的水量。由表3数据可知,碳酸钙渣中锂的残留量约为0.8%,表明部分锂被夹带于固相中。因此,对碳酸钙渣进行水洗以回收残留锂具有重要的实际意义。

### 2.3 洗涤过程结果分析

图6展示了过滤所得LiOH溶液及两次洗涤液的实物照片。由图6可知,三种溶液在外观上均呈现澄清透明状态,未观察到明显差异。

1) 过滤所得LiOH溶液(标记为1)的化学分析结果(表4)显示,其主要成分为 $\text{Li}^+$ (11.25 g/L), $\text{SO}_4^{2-}$ 含量显著降低至0.11 g/L,主要杂质 $\text{Cl}^-$ 浓度为60.98 mg/L, $\text{Ca}^{2+}$ 含量仅为8.12 mg/L。这一结果表明体系中绝大部分 $\text{Ca}^{2+}$ 通过苛化反应生成了 $\text{CaCO}_3$ 沉淀并从液相中有效分离。

2) 第一次洗涤液(液固比3:1,标记为2)中 $\text{Li}^+$ 浓度降至1.25 g/L,这主要源于压滤后产物仍含有57.71%的残留水分导致锂的滞留;同时 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度进一步下降至19.24 mg/L。值得注意的是,洗涤过程中, $\text{Ca}^{2+}$ 浓度升高至138.67 mg/L。

3) 第二次洗涤液(液固比3:1,标记为3)中 $\text{Li}^+$ 浓度显著降低至117.25 mg/L, $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度降至10 mg/L,而 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度则继续上升至152.52 mg/L,这进一步证实了洗涤过程中会出现 $\text{Ca}^{2+}$ 持续增加的现象。

查询 $\text{CaCO}_3$ 在水溶液体系溶解度数据可知,当 $\text{pH}=5$ 时,其溶解度为100~200 mg/L;当 $\text{pH}=10$ 时,其溶解度 $<1$  mg/L。本文采用的是苛化工艺,洗水必然含有少量LiOH,根据一次洗涤液和二次洗涤液中的 $\text{Li}^+$ 浓度分析,可以推算出第一次洗涤液的 $\text{OH}^-$ 浓度为3 g/L,溶液对应 $\text{pH}$ 值约为13;第二次洗涤液的 $\text{OH}^-$ 浓度为0.27 g/L,溶液对应的 $\text{pH}$ 值



注:(1)LiOH溶液;(2)第一次洗涤液;(3)第二次洗涤液

图6 过滤后LiOH溶液与两次洗涤液照片

约为12。因此,从溶解度角度分析, $\text{Ca}^{2+}$ 离子浓度的增加,并非来自于 $\text{CaCO}_3$ 的反溶。

结合碳酸钙渣的粒度分布(图5),经分析认为,上述 $\text{Ca}^{2+}$ 主要是固液分离时穿滤的小颗粒( $<1 \mu\text{m}$ )碳酸钙,其在溶液中以肉眼不可见的形态存在。实际工业应用中,由于洗水最终返回至前序苛化工序,因此,滤液中存在的少量穿滤的碳酸钙不会对系统造成明显影响。

表4 过滤后LiOH溶液与两次洗涤液的元素分布

组分含量	过滤后LiOH溶液	第一次洗涤液	第二次洗涤液
$\text{Li}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	11.25	1.25	0.117 25
$\text{SO}_4^{2-}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.11	0.019	$<0.01$
$\text{B}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	11.41	1.17	0.11
$\text{Ca}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	8.12	138.67	152.52
$\text{Cl}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	60.98	8.54	1.00
$\text{Cu}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.02	$<0.005$	$<0.005$
$\text{Fe}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.51	$<0.10$	$<0.10$
$\text{K}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	14.25	1.72	0.16
$\text{Mg}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$<0.01$	0.01	$<0.01$
$\text{Mn}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$<0.005$	$<0.005$	$<0.005$
$\text{Na}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	42.95	8.01	8.03
$\text{Si}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	43.47	2.25	$<0.5$

### 2.4 干燥后结果分析

干燥后,样品质量下降约60%,证明洗涤后样品含水量依旧较大,因此加大洗涤过程中去离子水用量的操作是合理的,干燥后 $\text{CaCO}_3$ 渣元素分布见表5。从表5可知,经原设计6倍去离子水洗涤后,洗涤除杂效果较好,渣中碳酸钙的含量达到98.21%,碳酸钙渣中锂含量仅为0.09%,水含量仅为0.12%,证明干燥已经完全,产品可用于后续使用。杂质中镁含量最高,为0.29%。整个流程Li物料平衡见表6。从表6可以看出,经过两次洗涤后,锂的利用率基本能达到99%,两次洗涤对于锂的回收和提高碳酸钙的品质效果显著。

表5 干燥后 $\text{CaCO}_3$ 渣元素分布

组分	含量/%	组分	含量/%	组分	含量/%
$\text{CaCO}_3$	98.21	Cl	0.028	B	0.001 2
Mg	0.29	Li	0.090	Si	0.17
Na	0.007 5	Fe	0.045	Cu	0.000 77
$\text{SO}_4^{2-}$	$<0.010$	K	0.001 6	$\text{H}_2\text{O}$	0.12

表 6 整个流程中 Li 物料平衡

试验编号	进入 Li 含量/g	Li 产出					
		LiOH 溶液中 Li 含量/g	第一次洗涤液中 Li 含量/g	第二次洗涤液中 Li 含量/g	干燥后固体中 Li 含量/g	Li 在过程中 损失量/g	Li 的利用率/ %
1	927	793.125	111.009	11.274	4.959	6.416	99.31
2	927	790.875	111.428	11.562	4.986	8.2195	99.11
3	927	787.500	111.473	11.631	5.058	11.477	98.76
4	927	793.125	111.088	11.109	4.914	6.381	99.31
5	927	789.750	111.111	11.235	4.869	9.779	98.94
6	927	789.750	111.700	11.588	5.139	8.9200	99.04
7	927	790.875	111.711	11.602	4.977	7.945	99.14
8	927	796.500	111.730	11.635	4.824	2.451	99.70

### 3 结论与展望

1) 在 90 ℃ 下进行 3 h 苛化反应, 可实现碳酸锂的高效转化, 成功制备 54 kg 碳酸钙渣 (干燥后)。经多级水洗及干燥后, 所得碳酸钙渣的主成分含量达 98.21%, 水分含量仅为 0.12%, 表明干燥工艺效果良好。尤其值得注意的是, 渣中锂残留量低至 0.09%, 证实了洗涤工艺的高效除杂能力。该工艺不仅可稳定生产合格的电池级单水氢氧化锂, 同时副产高纯度碳酸钙, 显著提升了资源利用率。

2) 试验发现, 压滤后产物含水量较高 (约 57.71%), 导致部分物料粘附于滤板, 造成损失。若通过优化压滤参数 (如提高压力或延长压滤时间) 进一步降低含水率, 可减少物料损耗。此外, 高含水率要求增加洗涤水量以保证除杂效果, 因此改进压滤工艺可同步降低后续洗涤成本。

3) 采用两次洗涤 (液固比 3:1) 后, 碳酸钙渣的锂含量从初始 0.8% 降至 0.09%, 除杂效率显著。更值得注意的是, 将第二次洗涤滤液回用于下一批物料的初次洗涤, 既可维持洗涤效果, 又能减少去离子水消耗量约 50%, 直接降低生产成本。这一策略在工业化生产中具有显著的循环经济价值。

4) 过滤所得氢氧化锂溶液中, 锂浓度达 11.25 g/L, 而主要杂质  $\text{SO}_4^{2-}$  仅 0.11 g/L,  $\text{Ca}^{2+}$  含量低至 8.12 mg/L。这一结果证实苛化反应有效实现了钙的沉淀分离, 为后续锂溶液的精制奠定了良好基础。

5) 本文通过优化反应、洗涤及压滤工艺, 不仅

提高了氢氧化锂的主产品纯度, 还使副产碳酸钙达到工业级标准 ( $\text{CaCO}_3 \geq 98\%$ ), 可直接作为填料或建材原料销售, 预计可为企业增加 1% ~ 2% 的额外收益。此外, 逆流洗涤工艺的水资源回用方案可进一步降低生产成本, 推动该技术的规模化应用。

#### [参考文献]

- [1] Benchmark Mineral Intelligence. Lithium hydroxide market outlook 2023 [R]. London: Benchmark Mineral Intelligence, 2023: 15 - 18.
- [2] ZHANG Y, LIU C, WANG X. Lithium loss mechanism in lime causticization process of lithium carbonate [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 356: 131802.
- [3] CHEN G, LI W, ZHOU M. Recovery of lithium from calcium carbonate residues in lithium hydroxide production [J]. Hydrometallurgy, 2021, 204: 105712.
- [4] WANG J, SMITH K, JOHNSON L. Entrapment behavior of lithium in calcium carbonate crystallization [J]. Crystal Growth & Design, 2020, 20(5): 3245 - 3252.
- [5] MÜLLER F, SCHMIDT H. Counter-current washing system for lithium recovery from industrial byproducts [J]. Minerals Engineering, 2023, 192: 108023.
- [6] 刘贺, 李陇岗, 秦佳政, 等. 碳酸锂的苛化反应条件优选试验研究 [J]. 化工矿物与加工, 2020, 49(9): 50 - 53.
- [7] 赵榕, 张志强, 陈得清, 等. 碳酸锂苛化法制备氢氧化锂的研究 [J]. 青海大学学报 (自然科学版), 2020, 38(6): 64 - 67.

(下转第 92 页)