

# 碳酸锂碳酸化-热析系统研究及工业应用

杜国山, 汪德华, 杨永亮, 唐建文, 桑 园

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 本文从温度、液固比和  $\text{CO}_2$  压力等方面分析了碳酸锂碳酸化-热析系统的影响因素, 确定了最佳工艺条件。并介绍了该系统在扎布耶盐湖碳酸锂精矿和工业级碳酸锂提纯的应用。

[关键词] 碳酸锂; 碳酸化; 热分解

[中图分类号] TQ131.11

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2021)02-0045-04

DOI:10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.02.011

## 0 前言

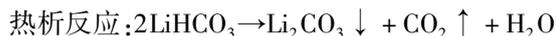
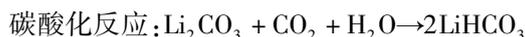
锂是一种新型能源和战略资源, 在锂电池、陶瓷、玻璃、医药、冶金等领域得到广泛应用, 近年来, 随着锂电产业的蓬勃发展, 锂的需求呈现爆发性增长, 也促进了提锂技术的不断进步。自然界中, 锂主要赋存在盐湖和矿物中, 盐湖卤水和锂辉石是主要锂的生产来源<sup>[1]</sup>。目前国内主要以锂辉石为原料生产碳酸锂, 多采用转型焙烧-硫酸酸化技术, 也就是锂辉石精矿经过转型焙烧、酸化焙烧和浸出净化后得到硫酸锂溶液, 再加入碳酸钠沉淀得到碳酸锂。整个生产工序为硫酸和高钠体系, 碳酸锂中  $\text{SO}_4^{2+}$  和  $\text{Na}^+$  含量对产品品质影响很大, 是生产控制的重点, 目前生产中多采用碳酸化-热析工艺进行碳酸锂的提纯净化, 产品质量可满足电池级碳酸锂的指标要求。

## 1 反应机理及关键影响因素

在碳酸锂制备过程中,  $\text{Na}^+$  与  $\text{Li}^+$  会发生共晶沉淀, 也会发生  $\text{SO}_4^{2+}$  包裹等情况, 通过搅拌洗涤等物理方法很难将碳酸锂中存在的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2+}$  等杂质去除彻底。采用碳酸化-热析工艺对碳酸锂进行提

纯, 将碳酸锂转化为碳酸氢锂, 根据二者溶解度的不同, 将  $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2+}$  等可溶性杂质稀释在溶液中; 再通过高温热分解将碳酸锂从溶液中结晶出来, 从而实现了碳酸锂与杂质的分离。

碳酸化-热析包括碳酸化过程和热分解过程, 其反应原理如下:



对  $\text{LiHCO}_3$  来说, 碳酸化反应和热析反应就是不同控制条件下可逆反应。影响碳酸化反应的因素很多,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的添加量、 $\text{CO}_2$  的气体分压、反应温度和混合速率等都是影响反应进行的因素。从生产实践来看, 反应温度是关键因素, 气体分压和气液界面是影响体系气液反应速率的重要因素。而  $\text{LiHCO}_3$  热析过程是  $\text{LiHCO}_3$  热分解和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  反应结晶的耦合过程, 控制过程简单, 反应动力学复杂, 目前行业尚没有对此有深入研究探讨。

### 1.1 温度对系统的影响分析

根据孙玉柱<sup>[2]</sup>实验研究,  $\text{LiHCO}_3$  在室温下就比较容易分解, 通过热力学计算, 其理论分解温度是  $4.25\text{ }^\circ\text{C}$ ; 将其放置在  $5\text{ }^\circ\text{C}$  条件下储存, 依然会有少许碳酸锂结晶析出, 只是整个反应在常温下分解率极低, 对生产过程影响很小。

从图1可以看出, 反应温度越高, 溶液中  $\text{LiHCO}_3$  浓度越低, 碳酸化反应越难于进行。反之温度越高, 热解反应速度更快, 当温度高于  $65\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{LiHCO}_3$  分解进程加快, 溶液处于过饱和状态, 大量  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  晶体从溶液中析出。基于温度对碳酸化和热析两个反应速率的关键影响, 碳酸化过程控制溶液温

[收稿日期] 2021-01-09

[作者简介] 杜国山(1980-), 辽宁沈阳人, 高级工程师, 硕士, 主要从事稀有金属研究及设计工作, 现任中国恩菲工程技术有限公司冶金化工事业部冶金四室主任工程师。

[通信作者] 杨永亮(1981-), 山东莱芜人, 高级工程师, 大学本科, 主要从事稀有金属和硅材料研究设计, 现任中国恩菲工程技术有限公司冶金化工事业部副总经理。

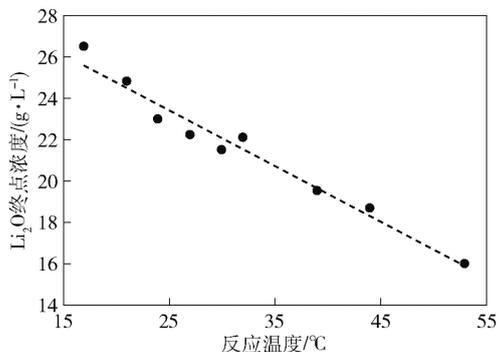


图1 不同温度下碳酸化反应终点浓度

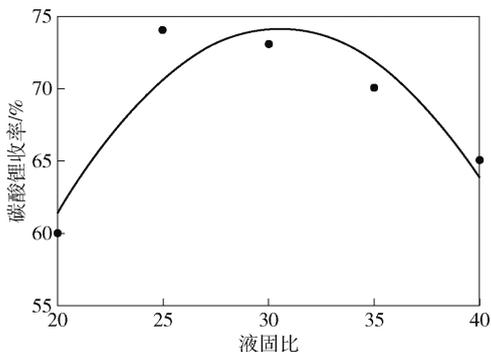


图3 不同液固比的碳酸锂收率

度小于 40 °C，而热解过程反应大于 90 °C。彭秋华<sup>[3]</sup>通过半工业化试验验证了这一结论。

### 1.2 液固比对系统的影响分析

从图2中可以看出，碳酸锂和纯水的配比对碳酸化-热析反应的生产效率影响较大，液固比越高，同一时间内碳酸化反应率越高。在Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>质量不变的前提下，纯水增多会提高Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶解数量，增强了CO<sub>2</sub>与Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>料浆的接触几率，反应进行更完全。图3<sup>[4]</sup>是不同液固比的碳酸锂收率，液固比20:1逐步增加到40:1，在碳酸化反应率提高的情况下，由于Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶解度的因素，碳酸锂收率出现先增长后下降的趋势。结合各种物料的不同工况条件，目前企业选择液固比范围为20:1~25:1。

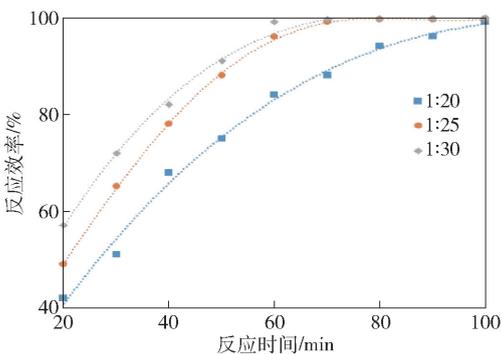


图2 不同液固比的碳酸化反应率

### 1.3 CO<sub>2</sub>分压对系统的影响分析

CO<sub>2</sub>溶解于水是一个气液传质过程，在水溶液中浓度随着体系压力的升高呈现增长的趋势，增加了气液传质系数，增加了与碳酸锂接触面积，提高了碳酸化效率，采用高径比碳酸化设备或密闭带压设备可以促进反应进程。后续热解工序对CO<sub>2</sub>没有进行回收，也造成CO<sub>2</sub>损耗加大。

穆鹏涛<sup>[5]</sup>对合成釜碳酸化体系内不同CO<sub>2</sub>通入

压力的碳酸化反应率进行了探讨，结论是CO<sub>2</sub>压力越高，碳酸化反应结束时间越短。彭秋华<sup>[3]</sup>认为CO<sub>2</sub>通入压力可以改变碳酸化溶液终点质量浓度，CO<sub>2</sub>压力为0.2 MPa时，碳酸化溶液终点质量浓度约为23 g/L。

## 2 碳酸化-热析系统工业应用

目前行业对碳酸锂碳酸化-热析工艺系统性研究不深，企业多采用单釜作业模式，反应周期长，CO<sub>2</sub>没有回收，利用效率只有20%~30%。中国恩菲工程技术有限公司(简称中国恩菲)根据碳酸锂矿物特点，结合工程项目不断改进碳酸化-热析系统和装备，开发了串联碳化塔系统、全连续碳化塔-热析系统等。下面重点介绍碳酸化-热析系统在项目中应用。

### 2.1 碳酸化-热析系统在扎布耶盐湖碳酸锂精矿提纯应用

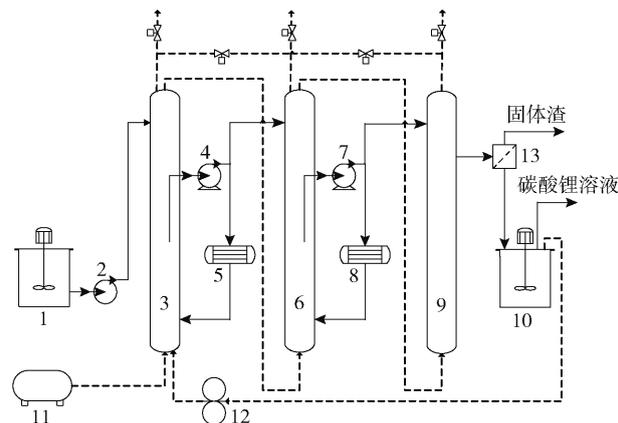
西藏扎布耶盐湖是全球少有的碳酸型盐湖，卤水生产的锂精矿除含碳酸锂外，还有Na、K、B、Si、Fe、Al、Ca、Mg、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等多种元素。根据扎布耶锂精矿特点，可以采用苛化-碳酸化法和碳酸化-热析法获得碳酸锂产品，目前生产采用苛化-碳酸化法，碳酸化-热析法开展过半工业试验。碳酸化工序采用中国恩菲开发的串联碳化塔，热析工序采用热解釜。经过系统研究，苛化-碳酸化法生产碳酸锂产品需要制备净氢氧化锂液，整个过程需要经石灰乳苛化、沉降分离及洗涤、清液过滤、蒸发浓缩、过滤等多个工序完成，设备众多，工艺复杂，消耗辅助材料和动力。生产过程机械损失及苛化渣附液要带走锂，导致锂的回收率降低2.5%，与碳酸化-热析法相比，显然会增加投资及产品生产成本。总体来看，碳酸化-热析法比苛化-碳酸化法具有优势。

表1 碳酸化-热析法和苛化-碳酸化法两种工艺比较

序号	名称	碳酸化-热析法	苛化-碳酸化法
一. 工艺流程			
1	锂精矿 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 含量(%)	65	65
2	预处理后 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 含量(%)	85	85
3	碳酸锂产品质量	工业一级	工业一级
4	生产主要工序及设备		
4.1	碳酸化完成液成分	85% 碳酸锂浆液	氢氧化锂净液
4.2	碳酸化完成液制备流程	锂精矿预处理后加洗液或母液调浆	锂精矿预处理后经石灰乳苛化、沉降分离洗涤、蒸发浓缩、过滤制成氢氧化锂完成液
5	生产装置		
5.1	碳酸化工序	气化装置、搅拌槽、碳化塔、泵、压滤机、贮槽	气化装置、搅拌槽、碳化塔、泵
5.2	调浆工序	贮槽、搅拌槽、泵	贮槽、搅拌槽、泵
5.3	石灰乳制备工序	/	贮仓、给料设备、计量称、消化机、搅拌擦、输送设备;辅助设施及厂房
5.4	石灰乳苛化及分离工序	/	搅拌槽、浓密机、贮槽、压滤机、泵
5.5	蒸发浓缩工序	/	贮槽、蒸发器、冷凝器、真空系统、给排水、锅炉房等
5.6	二氧化碳系统	二氧化碳贮槽、气化装置	二氧化碳贮槽、气化装置
5.7	碳酸化料液过滤工序	压滤机、泵、槽	/
5.8	热分解工序	加热搅拌槽、泵、离心机 搅拌槽、贮槽	加热搅拌槽、泵、离心机 搅拌槽、贮槽
5.9	粗品精制工序	加热搅拌槽、泵、离心机 搅拌槽、贮槽	加热搅拌槽、泵、离心机 搅拌槽、贮槽
二. 主要设备操作使用特点			
1	碳酸化工序	设备内表面碳酸锂不积块	设备内表面碳酸锂容易沉积积块
2	热分解工序	设备内表面碳酸锂容易沉积积块	设备内表面碳酸锂容易沉积积块
3	二氧化碳系统	碳酸氢锂热分解析出二氧化碳, 50% ~ 70% 可以回收使用	不能回收
4	碳酸化物料过滤	滤渣含铁铝胶状物,过滤有时出现 不畅	不过滤
三. 主要技术指标			
1	锂总回收率	95.5	93
2	碳酸锂产品指标	工业一级	工业一级
3	产品单耗(1吨产品计)		
3.1	锂精矿(品位 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 65%)	1.61	1.654
3.2	二氧化碳	0.5	1
3.3	石灰	/	1
3.4	蒸汽	2.2	7.0
3.5	电	245	210
四. 三废情况			
1	碳化渣或废渣	0.25	2.0
2	废水	/	/

## 2.2 碳酸化-热析系统在工业级碳酸锂提纯应用

碳酸化-热析系统是工业级碳酸锂生产电池级碳酸锂的重要工序,可以高效脱除工业级碳酸锂夹杂的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等离子。中国恩菲开发了全连续碳酸化系统,并获得了专利授权(专利号 CN 107416870 B)。并在此基础上,实现了热解系统  $\text{CO}_2$  的循环利用,形成了高效节能、自动化程度高的新一代碳酸化-热解系统。



1. 碳酸锂溶液槽 2. 液体输送泵 3. 1#碳酸化塔 4. 1#循环泵  
5. 1#换热器 6. 2#碳酸化塔 7. 2#循环泵 8. 2#换热器 9. 3#碳酸化塔  
10. 热解釜 11.  $\text{CO}_2$  储罐 12. 压缩系统 13. 过滤器

图4 中国恩菲开发的碳酸化-热析系统

此系统具有以下优点:

(1) 系统由溶液槽、碳酸化塔、循环泵、换热器以及阀门等组成,采用三联塔连续操作方式,实现了连续进料、连续出料。

(2) 改变了传统夹套式冷却方式,采用外循环强制冷却换热器,可以充分控制溶液温度在  $40\text{ }^\circ\text{C}$  以内。

(3) 充分考虑二氧化碳气流分布的均匀性,在

塔内底部布置多层环形盘管,安装雾化喷嘴,使二氧化碳以细小气泡进入到溶液内,增加了气泡与液体的接触面积,提高了  $\text{CO}_2$  反应效率。

(4) 设置平衡压系统,在碳酸化塔(1#、2#、3#)设置连通管道,塔顶部设置压力表,压力表调控阀门开闭调节碳酸化塔之间压力平衡,保证系统稳定运行。

(5) 整套系统对原料适用范围广,碳酸化转化效率大于  $99\%$ ;  $\text{CO}_2$  利用效率  $90\%$  以上,单位产品  $\text{CO}_2$  消耗  $0.25\text{ t}$ 。

## 3 结语

理论研究和生产实践表明,温度、液固比和  $\text{CO}_2$  压力是影响产品质量和转化效率的关键要素。对碳酸化-热解系统最佳控制条件是:碳酸化温度应小于  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,热解温度宜大于  $90\text{ }^\circ\text{C}$  以上;碳酸锂与纯水的液固比范围为  $20:1 \sim 25:1$ ,  $\text{CO}_2$  压力宜大于  $0.2\text{ MPa}$ 。

中国恩菲开发了高效节能、自动化程度高的新一代碳酸化-热解系统,碳酸化转化效率大于  $99\%$ ;  $\text{CO}_2$  利用效率  $90\%$  以上,单位产品  $\text{CO}_2$  消耗  $0.25\text{ t}$ 。

### [参考文献]

- [1] 杜国山,唐建文,姜鹏飞. 锂辉石制备碳酸锂工艺节能分析[J]. 有色冶金节能,2020(3):8-11.
- [2] 孙玉柱. 碳酸锂结晶过程研究[D]. 上海:华东理工大学,2010.
- [3] 彭秋华. 深度碳化法处理碳酸盐精矿生产电池级碳酸锂[J]. 无机盐工业,2014(1):38-42.
- [4] 孙哲. 89%级碳酸锂转电池级碳酸锂氢化工艺研究[J]. 新疆有色金属,2016(5):82-83.
- [5] 穆鹏涛. 氢化分解-离子交换联用技术制备电池级碳酸锂工艺研究[D]. 成都:成都理工大学,2015.

## Research and Industrial Application of $\text{Li}_2\text{CO}_3$ Carbonation-crystallization System

DU Guo-shan, WANG De-hua, YANG Yong-liang, TANG Jian-wen, SANG Yuan

**Abstract:** In this paper, the critical factors of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  carbonation- crystallization system were analyzed in the aspects of temperature, liquid-solid ratio and  $\text{CO}_2$  pressure, and the optimum process conditions were determined. The application of the system in the purification of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  concentrate in Zabuye Salt Lake and industrial-grade  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  is introduced and analyzed.

**Key words:** lithium carbonate; carbonation; crystallization

