

引文格式:张凯,桑园,黄开成,等. 锂辉石提取电池级碳酸锂磁性异物全流程协同管控技术[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(6):148-154.

ZHANG Kai, SANG Yuan, HUANG Kaicheng, et al. Collaborative control technology for magnetic impurities in the whole process of extracting battery-grade lithium carbonate from spodumene[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(6):148-154.

锂辉石提取电池级碳酸锂磁性异物全流程 协同管控技术

张凯¹, 桑园², 黄开成¹, 杨永亮²

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

[摘要] 随着全球新能源产业的快速发展,在动力电池高能量密度与高安全性的双重需求驱动下,电池级碳酸锂中磁性异物(Fe、Ni、Cr、Zn等)的容许阈值持续降低。现行有色金属行业标准《电池级碳酸锂》(YS/T 582—2023)规定磁性异物含量需 ≤ 300 ppb(质量比, 10^{-9}),部分企业要求电池级碳酸锂磁性异物阈值降至100 ppb。虽然国内大多锂盐企业的产品可满足现行行业标准,但仍会出现磁性异物含量波动较大,部分批次产品仍有超标现象。针对此问题,本文基于硫酸法锂辉石提锂工艺,采用全流程质量追踪方法,发现碳酸锂生产系统中磁性异物的主要来源为原辅料、不锈钢设备冷加工诱发的马氏体相变、施工污染颗粒及环境腐蚀脱落物。奥氏体不锈钢经过固溶处理(1050~1100℃淬火)可有效逆转马氏体相变,使相对磁导率(μ_r)恢复至1左右,抑制设备磁性异物析出;基于对全流程质量追踪及管控,提出“五维一体”分级管控技术,即原料筛查、设备更新与除磁、工艺优化、环境净化与人员规范;应用实践表明,该管控技术的实施可使电池级碳酸锂产品磁性异物含量稳定控制在 ≤ 50 ppb,达到了高端锂电材料质量要求。该技术的成功实施,推动了硫酸法提锂工艺的绿色化与高品质化升级,为锂电行业原材料质量管控提供了技术范式。

[关键词] 锂辉石提锂; 电池级碳酸锂; 磁性异物; 来源分析; 过程管控技术; 不锈钢固溶处理

[中图分类号] TF826+.3; TF803.2+4 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)06-0148-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.06.014

0 引言

随着全球新能源产业的快速发展,电池级锂盐(包括碳酸锂与氢氧化锂)的市场需求呈现指数级增长。在动力电池高能量密度与高安全性的双重需求驱动下,锂盐中磁性异物(表1)的容许阈值持续降低,这一趋势直接反映了行业技术标准的迭代升级。

表1 锂电行业主要磁性异物一览表

Table 1 List of major magnetic substances in the lithium battery industry

金属种类	物理磁性	是否属于“磁性异物”	主要危害
Fe、Ni、Cr	强磁性	是	催化分解电解质、产气、导致微短路
Cu	无磁性	是	析出枝晶,刺穿隔膜,导致严重内短路
Zn、Al	无/弱磁性	是	导致微短路、加速自放电、破坏SEI膜

[收稿日期] 2025-09-28

[第一作者] 张凯(1985—),男,硕士,高级工程师,主要从事锂电新能源产业相关的科技研究和生产管理工作。

[基金项目] 中国五矿科技专项计划“黏土型非典型性锂矿资源开发利用新技术”(YG2376)。

1) 现行标准的技术局限性。现行有色金属行业标准《电池级碳酸锂》(YS/T582—2023)规定磁性异物含量需 ≤ 300 ppb(质量比, 10^{-9}),但实际产

业需求已显著超越该标准。市场调研表明,主流电池材料厂商(如宁德时代、比亚迪)的内部采购标准已将磁性异物阈值降至100 ppb。相比之下,国家标准《电池级单水氢氧化锂》(GB/T 26008—2020)对D1级产品的要求更为严格,规定磁性异物含量 ≤ 50 ppb,这一差异凸显氢氧化锂在高镍正极应用中的敏感性。

2) 产业实践中的质量波动问题。国内锂盐生产企业虽能基本满足现行行业标准,但批次间稳定性问题突出;部分企业产品检测数据显示,约12%批次的磁性异物含量波动超过标准值 $\pm 20\%$ 。

本研究基于硫酸法锂辉石提锂工艺,采用全流程质量追踪方法,建立多维度磁性异物溯源体系,通过原辅料筛查、设备影响评估、环境与人为影响因素评价等多重手段,分析出磁性异物的主要来源及在生产系统的分布情况;通过工艺优化、设备升级、改进管理体系等一系列全流程协同管控措施,在国内率先实现超低含量磁性异物的设定目标(< 50 ppb)。

1 锂辉石提锂过程中磁性异物来源分析

为系统掌握锂盐产品中磁性异物的来源及分布情况,从以锂辉石为原料提锂企业的建设、运营、组织管理等多维度进行系统分析。

1.1 建设期磁性异物来源及分布

在钢结构厂房建造、核心工艺设备和管道的安装阶段,施工过程的外界污染物是引入磁性异物主要影响因素。施工工艺、安装就位以后的清洗及吹扫质量同样也会影响系统内磁性异物水平。

通过在主工艺生产车间附近施工现场进行定向采样,并通过用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)、扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)、激光粒度分析仪等分析仪表进行了化验分析,评估了污染物的主要来源的关键特征和粒度分布,详见表2

表4 锂辉石典型成分表(质量分数)

Table 4 Typical composition of spodumene (mass percent)

成分	Li ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	其他
含量	6.0	1.53	2.37	0.28	59.32	24.58	0.04	3.94	2.19

由锂辉石成分可得知,矿物中含有少量Fe₂O₃,经过酸化焙烧和水浸工序后,会转变为Fe₂(SO₄)₃进入工艺系统,在中和除杂工序,绝大部分铁会水解为

和表3。

表2 施工安装阶段外界磁性异物分布特性

Table 2 The distribution characteristics of external magnetic substances during the construction and installation stage

粒径范围	占比/%	迁移方式
> 100 μm	15	易沉降
10 ~ 100 μm	55	空气漂浮物
< 10 μm	30	吸附滞留

表3 施工安装阶段外界磁性污染源

Table 3 Sources of magnetic contaminants during the construction and installation stage

类型	磁性污染物种类	关键特征参数
原材料携带	碳钢结构部件、碳钢法兰、螺栓等标准件在安装过程中可能产生微米级铁屑	Fe含量超过98%
施工污染	切割或焊接作业时飞溅的金属熔渣(Fe、Fe ₂ O ₃)	粒径范围50 ~ 200 μm
环境沉积	厂区内运输车辆制动片脱落的粉末及泥土粉尘	Fe ₃ O ₄ 含量约90%
腐蚀产物	碳钢材质临时管道锈蚀生成的Fe ₂ O ₃	典型粒径1 ~ 10 μm

由表2、表3可得知,在施工安装过程中,可能进入到生产装置的磁性异物以铁及其氧化物为主,其迁移方式以空气漂浮物为主,表面吸附次之。因此,应加强施工阶段的降尘措施,减少环境中漂浮物的水平。同时,对于设备和管道内表面的清洗吹扫也是重要手段,可有效降低系统吸附滞留的磁性异物。

1.2 运营期磁性异物来源及分布

1.2.1 原辅料引入磁性异物

原料锂辉石的典型成分如表4所示。

Fe(OH)₃沉淀物,经过滤后被排出工艺系统,残留于系统中Fe的浓度约为5 ~ 10 ppm(10^{-6})。

硫酸法锂辉石提锂采用的主要辅料详见表5。

表5 硫酸法锂辉石提锂主要辅料规格一览表

Table 5 List of main and reagents for lithium extraction from spodumene by sulphuric acid process

序号	名称	规格/标准	辅料中磁性异物含量
No. 1	硫酸	98% 工业级(GB/T 534—2014) 优等品	Fe < 50 ppm
No. 2	碳酸钠	99% 工业级(GB/T 210—2022)	Fe < 40 ppm
No. 3	液碱	32% ~ 50% 工业级 GB/T209—2018	Fe ₂ O ₃ < 50 ppm
No. 4	石灰石	CaO HG/T 2504—1993 化工用石灰石	Fe ₂ O ₃ < 2% (受地域影响)
No. 5	CO ₂	GB/T6052—2012	/

上述辅料中,硫酸、液碱、碳酸钠以溶液形式进入生产系统,石灰石以矿浆形式、CO₂以气态形式进入系统。由于上述辅料在不同的工序阶段加入系统,因此,难以跟踪其具体在工艺系统内的浓度分布情况,仅能通过对相应工序的质量平衡进行定量分析。在不考虑其他磁性异物质的影响下,通过理论计算得到的各辅料对系统的磁性异物贡献见表6。

表6 辅料中磁性异物理论进入生产系统
磁性异物贡献水平

Table 6 Theoretical contribution level of magnetic substances entering the production system from the reagents

辅料名称	进入系统工序	磁性异物贡献水平/ppb
硫酸	酸化焙烧	100
碳酸钠	净化除钙/碳酸锂制备	5/30
液碱	氢氧化锂转化	80
石灰石	浸出中和	3 500
CO ₂	碳酸氢化	0

表7 不同微观结构的不锈钢磁性特点

Table 7 The magnetic characteristics of stainless steel with different microstructures

不锈钢类型	牌号	相对磁导(μ_r)	饱和磁化强度/($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	磁性特点
奥氏体(冷加工前)	304, 316	≈ 1	0	无磁性
奥氏体(冷加工后)	304, 316	10 ~ 100	10 ~ 50	弱磁性
奥氏体(固溶处理后)	304, 316	1 ~ 5	0 ~ 0.5	几乎无磁性
铁素体	430	100 ~ 1 000	100 ~ 150	中等磁性
马氏体	410	100 ~ 1 000	150 ~ 200	较强磁性

固溶处理是将不锈钢加热至奥氏体化温度(通常 1 050 ~ 1 100 °C),保温一段时间后快速水冷(淬火)的工艺。研究发现,经过固溶处理,冷加工后奥氏体不锈钢相对磁导和饱和磁化强度均得到了极大的降低,甚至可以恢复到出厂冷加工前状态,其对磁

通过理论计算得知,在酸化焙烧阶段和浸出中和阶段,辅料会引入较多的磁性异物,尤其是浸出中和阶段,由于石灰石中含有相对较高的 Fe,造成系统内磁性异物增加,因此,在中和阶段,应当控制反应 pH 值,利用 Fe³⁺的水解特性,将其以沉淀物的形式引入至浸出渣中,最终排出系统,降低磁性污染水平。

1.2.2 设备和管道引入的磁性异物

奥氏体不锈钢(如 304、316、321 等其常温下的晶体结构为面心立方奥氏体,这种结构本身不具备磁性,因此,理论上不会对系统贡献磁性异物)因为成本适中、抗环境腐蚀性能较强,在锂盐行业得到了广泛的应用。目前,国内外大部分锂盐企业基本上使用奥氏体不锈钢制造关键设备和管道。

奥氏体不锈钢经过冷轧、冲压、拉伸等冷加工处理后,会发生塑性变形诱导的相变(部分奥氏体转变为具有铁磁性的马氏或铁素体,从而表现出明显磁性。详见表 7。

性的影响机制如图 1 所示。不锈钢固溶处理的作用具体表现在以下几方面。

不锈钢固溶处理的作用具体表现在以下几方面。

1) 相变逆转。高温下,冷加工形成的马氏体(α

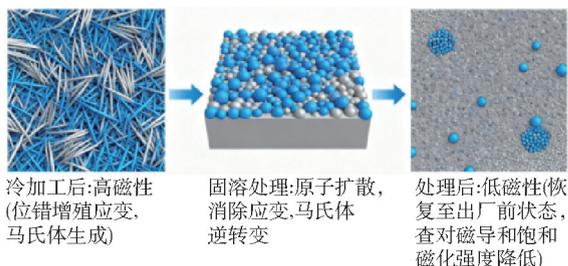


图1 固溶处理马氏体转变为奥氏体

Fig.1 Schematic diagram of martensite transforming into austenite during the solution treatment process

相)不稳定,会重新转变为稳定的奥氏体(γ 相)。

2)组织均匀化。消除加工应力,使晶体结构恢复为单一的面心立方奥氏体,磁矩相互抵消。

3)磁性表现。磁性大幅减弱,甚至恢复至冷加工前的状态。

4)关键指标。相对磁导率(μ_r)降至 ≈ 1 ,饱和磁化强度(M)接近0。

在不锈钢设备管道制作完成后,采用固溶处理是关键工艺,其可有效改善材质的磁性水平,从本质上控制设备管道材质对系统磁性异物含量的影响,进而控制磁性异物的累积。

在正常生产中,设备和管道存在着不同程度的磨损,尤其是对于一些与物料密切接触的关键设备管道部件,如:盘式干燥机的耙臂、反应釜的搅拌器、气流粉碎机的切割轮、锂盐矿浆输送管道、锂盐气力输送管道等,此时,微小的金属颗粒(微米级别)有概率混入到产品系统当中。

除磁器通过针对性吸附含磁性颗粒,能有效降低锂盐产品中镍、铬等磁性杂质的含量,是锂盐提纯中经济、高效的物理分离手段。其效果受磁场参数、颗粒特性及工艺条件影响,实际应用中需通过优化磁场强度、梯度及物料流速,结合多级处理,可将磁性杂质去除率稳定在90%以上,满足电池及锂盐的生产要求。同时,需配合其他净化工艺及源头控制(如减少不锈钢设备磨损),实现全面除杂。

1.3 生产环境中的磁性异物

1.3.1 钢结构厂房底漆脱落引入的磁性异物

目前,国内锂盐企业厂房钢结构主要以底漆+面漆形式进行防腐保护,一般而言,面漆配方通常以环氧树脂、丙烯酸树脂或氯化橡胶为主,基本不含磁性异物,但是底漆中的核心成分则含有大量的磁

性异物,尤其以锌、铁居多。锂盐厂常用底漆形式详见表8。典型钢结构涂装方案见图2。

表8 锂盐厂常用钢结构底漆形式

Table 8 Commonly used steel structure primer for lithium salt plant

底漆种类	成膜物质	核心成分	适用场景
环氧富锌底漆	环氧树脂	Zn	户外重型钢结构
氯化橡胶底漆	氯化橡胶	Fe_2O_3 、Zn	潮湿环境
聚氨酯防锈底漆	羟基树脂	Zn、 $Zn_3(PO_4)_2$	装饰性有一定要求
丙烯酸防锈底漆	丙烯酸树脂	改性 $Zn_3(PO_4)_2$	环保要求高的车间

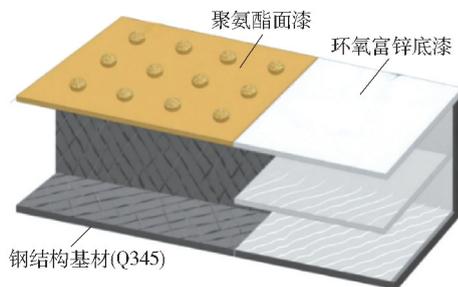


图2 典型钢结构涂装方案

Fig.2 Typical coating scheme for steel structures

一旦发生底漆脱落,必然会导致车间内的含锌、铁的磁性异物水平增加,这些磁性异物可能以粉尘、颗粒等形式混入生产系统,导致产品的磁性异物指标不合格,因此,加强对对钢结构的维护保养,防止底漆脱落,是锂盐生产企业需要在日常生产中重点关注的问题。

1.3.2 生产维护过程中引入的磁性异物

厂房内的起重机、叉车、电焊机等设备,其金属部件(如钢轨、齿轮、刹车片)磨损会产生铁屑;维修工具(扳手、砂轮等)使用过程中掉落的铁磁性碎片也可能混入环境。

厂房通风管道若为碳钢材质,长期使用后内壁锈蚀产生的铁锈(含磁性氧化铁)随气流扩散;另外,蒸汽管道、水管的金属接头泄漏或腐蚀,也会释放铁磁性颗粒。

1.3.3 外部环境与管理带入的磁性异物

厂房外的金属加工区、建筑工地产生的铁磁性粉尘(如铁粉、铁锈),可能通过门窗、通风口进入厂房;运输车辆(如卡车、拖车)的铁质部件锈蚀产生

的碎屑也可能随气流或人员带入。

操作人员携带的铁制工具(如钥匙、卷尺)、佩戴的金属饰品掉落;厂房内堆放的其他铁磁性异物(如备用钢材、金属废料)因锈蚀或碰撞产生的碎屑,均可能成为磁性异物来源。

1.4 工艺系统循环累积产生的磁性异物

锂盐系统生产中母液、废水的循环利用可能导致磁性异物累积。

1)母液循环。结晶后的母液(如碳酸锂、氢氧化锂母液)若未经过磁性分离处理,其中含有的微量磁性颗粒会随循环再次进入生产流程,逐步累积。

2)废水回用。废水处理过程中,若结晶器、过滤设备未能完全去除其中的磁性异物颗粒,则回用至浸出或洗涤环节时会引入磁性异物。

2 磁性异物的管控技术的开发与应用

2.1 管控技术流程

在充分探究锂盐工厂磁性异物来源和应对机制的前提下,本研究结合锂盐企业的生产组织架构,制定了针对磁性异物管制的五维一体管控系统,既物料管控、设备管理、工艺改进、环境控制和人员管理,实现了对磁性异物总量和磁性颗粒数量的全流程管控。详见图3。

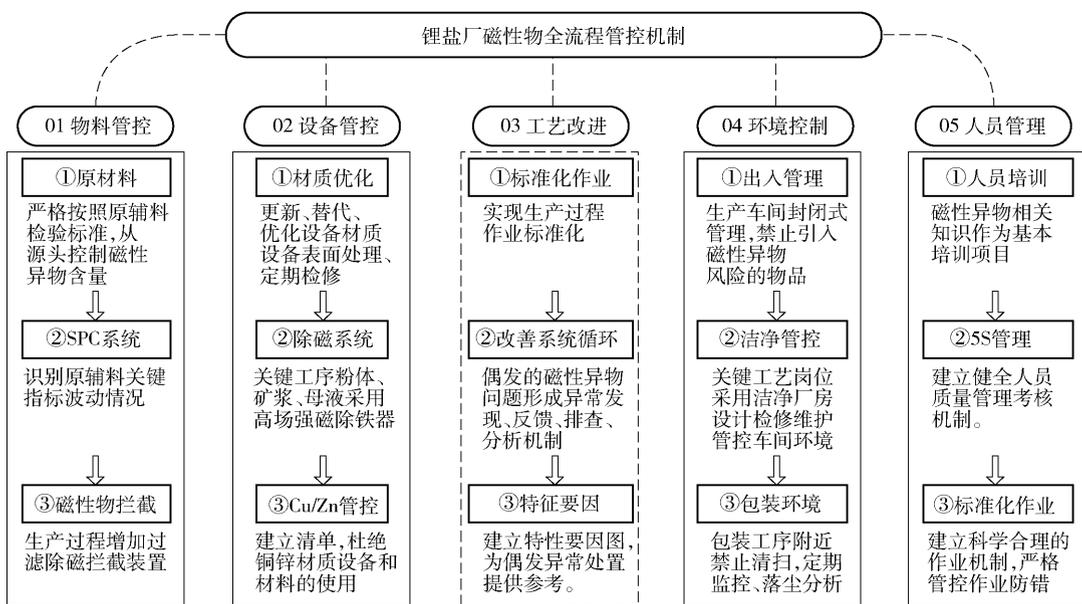


图3 锂辉石提锂工厂全流程磁性管控技术流程图

Fig. 3 Flowchart of all-process magnetic control technology in spodumene lithium extraction plants

1)物料管控。依据原辅料检验标准,从源头控制磁性异物含量;利用SPC系统监测关键指标波动,确保物料一致性与稳定性;生产流程中增设磁性拦截装置,对截获异物及时反馈、跟踪与整改,形成全流程闭环管控。

2)设备管理。更换碳钢管道、磨损及老旧设备,加强在役设备防腐与定期维护;在混料、过筛等关键工序增设除磁装置;全面排查并清单化管理Cu/Zn元素相关设备,严禁铜锌材质设备与材料投入使用。

3)工艺改进。推行标准化生产操作;建立“发现-反馈-排查-分析-改善”闭环机制,应对磁性异

物超标问题;借助特性要因图,为异常处置提供技术依据。

4)环境控制。严格管控人员与物料进出,设置警示标识,配备风淋门等净化设施;对施工与维修实施全过程监管,包括作业防护、过程监督与完工除磁验收;包装阶段禁止扬尘作业,执行吹扫、除磁及覆膜防护,定期检测落尘,防范环境引入风险。

5)人员管理。强化员工质量意识培训,将异物管控纳入岗前基础培训;规范操作行为,推行5S管理,严禁携带金属物品及首饰入车间,强制佩戴劳保用品;通过多元途径普及异物管控知识,培养按标准流程作业的习惯。

2.2 应用实践

以某知名锂辉石提锂企业为例,应用本研究全流程磁性管控技术方案后,其产品磁性异物指标获得了大幅度改善,其电池级碳酸锂产品指标稳定维持在 <50 ppb,其产品获得了比亚迪、万华化学等国内知名电池企业的质量认证。采用全流程磁性管控技术前、后的碳酸锂产品中磁性异物指标情况分别见图4、图5。

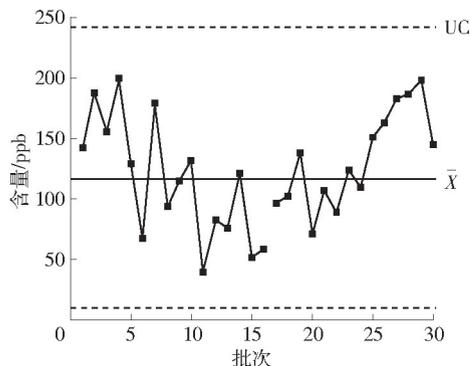


图4 改善前碳酸锂批次产品磁性物指标

Fig.4 Magnetic properties of lithium carbonate batches before improvement

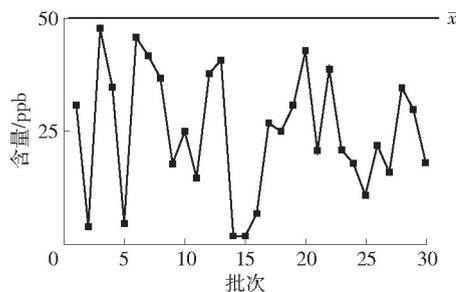


图5 应用本技术后碳酸锂批次产品磁性物指标

Fig.5 Magnetic properties of lithium carbonate batches after applying the technology

3 结论

针对目前电池级碳酸锂产品中磁性异物含量超

标问题,本研究围绕硫酸法锂辉石提锂过程中磁性异物的溯源与管控开展系统研究,得出以下主要结论。

1) 碳酸锂生产系统中磁性异物的主要来源为原辅料、不锈钢设备冷加工诱发的马氏体相变、施工污染颗粒及环境腐蚀脱落物。

2) 奥氏体不锈钢经过固溶处理(1 050 ~ 1 100 °C 淬火)可有效逆转马氏体相变,使相对磁导率(μ_r)恢复至1左右,抑制设备磁性异物析出。

3) “五维一体”全流程分级管控技术通过原料筛查、设备更新与除磁、工艺优化、环境净化与人员规范相结合,实现了磁性异物的系统级阻断与去除。

4) 工业应用表明,“五维一体”全流程分级管控技术可使电池级碳酸锂产品磁性异物含量稳定控制在 ≤ 50 ppb,满足高端锂电材料质量要求。

[参考文献]

- [1] 罗强,严润华,谢光辉,等. 电池级碳酸锂中磁性异物来源分析及管控[J]. 中氮肥,2021(6):78-80.
LUO Qiang, YAN Runhua, XIE Changhui, et al. Analysis and control of magnetic impurities sources in battery grade lithium carbonate[J]. M-Sized Nitrogenous Fertilizer Progress, 2021(6): 78-80.
- [2] 彭莉娟. 降低电池级碳酸锂产品中磁性异物含量的措施[J]. 江西化工,2018(1):29-32.
PENG Lijuan. Measures to reduce the content of magnetic impurities in battery-grade lithium carbonate products[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2018(1):29-32.
- [3] 李勇,元亮. 电池级碳酸锂制备过程中磁性异物增加原因分析及降磁措施[J]. 中国石油和化工标准与质量,2020,40(4):134-135.
LI Yong, QI Liang. Analysis of the reasons for the increase in magnetic impurities during the preparation of battery-grade lithium carbonate and measures to reduce magnetism[J]. China Petroleum and Chemical Standards and Quality, 2020,40(4):134-135.
- [4] 朱先强. 碳酸锂气力输送系统的设计与验证试验[J]. 中氮肥,2022(5):58-61.
ZHU Xianqiang. Design and verification tests of the lithium carbonate pneumatic conveying system[J]. M-Sized Nitrogenous Fertilizer Progress, 2022(5):58-61.

Collaborative control technology for magnetic impurities in the whole process of extracting battery-grade lithium carbonate from spodumene

ZHANG Kai¹, SANG Yuan², HUANG Kaicheng¹, YANG Yongliang²

(1. Sichuan Energy Investment DeA Lithium Industry Co., Ltd., Mianzhu 618200, China;

2. ENFI Engineering Technology Co., Ltd., Beijing 100038, China)

Abstract: Driven by the dual demands for high energy density and high safety in power batteries, the allowable

threshold for magnetic impurities (e. g. , Fe, Ni, Cr, Zn) in battery-grade lithium carbonate continues to decrease amid the rapid development of the global new energy industry. The current non-ferrous metals industry standard “Battery Grade Lithium Carbonate” (YS/T 582—2023) specifies that the magnetic impurity content must be ≤ 300 ppb (mass ratio, 10^{-9}), while some companies require this threshold to be reduced to 100 ppb. Although most domestic lithium salt producers can meet the current industry standard, issues such as significant fluctuations in magnetic impurity content and occasional non-compliant batches persist. To address this, based on the spodumene lithium extraction process via the sulfuric acid method, this study adopted a full-process quality tracking approach and identified the main sources of magnetic impurities in the lithium carbonate production system: raw and reagents, martensitic phase transformation induced by cold processing of stainless steel equipment, construction contaminants, and particles from environmental corrosion. It was found that solution treatment (quenching at 1 050 – 1 100 °C) of austenitic stainless steel can effectively reverse martensitic phase transformation, restoring the relative magnetic permeability (μ_r) to approximately 1 and thereby suppressing the release of magnetic impurities from equipment. Based on comprehensive quality tracking and control, a “five-in-one” hierarchical control technology was proposed, encompassing raw material screening, equipment upgrading and demagnetization, process optimization, environmental purification, and staff standardization. Practical application demonstrates that implementing this control technology can stably maintain the magnetic impurity content in battery-grade lithium carbonate products at ≤ 50 ppb, meeting the quality requirements for high-end lithium battery materials. The successful implementation of this technology promotes the green and high-quality upgrade of the sulfuric acid-based lithium extraction process and provides a technical paradigm for quality control of raw materials in the lithium battery industry.

Key words: spodumene lithium extraction; battery-grade lithium salts; magnetic impurities; source analysis; process control technology; stainless steel solution treatment

中国恩菲 5 项技术入选自然资源部 《矿产资源节约与综合利用先进适用技术目录(2025 年版)》

近日,自然资源部发布《矿产资源节约和综合利用先进适用技术目录(2025 版)》。在全国遴选出的 376 项先进技术中,中国恩菲工程技术有限公司 5 项核心技术成功入选。这是该公司相关技术继入选 2022 版目录后,再度获得国家层面权威认可,充分体现出其在矿业工程领域持续领先的技术实力与行业影响力。

该公司此次入选的技术覆盖绿色开采、智能矿山、资源综合利用等多个关键方向,分别为露天坑全尾砂充填治理与深部资源协同安全开采关键技术、低品位厚大矿体自然崩落法连续高效开采技术、中线式尾矿筑坝技术、大型有色金属选矿半自磨高效碎磨技术、深井硬岩矿床大规模高效开采工艺技术。

(资料来源:中国恩菲)