

锂辉石连续生产碳酸锂工艺的设计与模拟^①

彭艳枚, 杨万典, 易峦, 段晓影, 刘奕祺, 彭诗樱, 张丽芬

(长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012)

摘要: 研究了基于锂辉石转型焙烧和硫酸化焙烧生产碳酸锂的锂辉石连续化生产工艺。运用 Aspen Plus 软件对生产过程进行全流程模拟计算, 优化参数为: H_2SO_4/Li_2O 物质的量比 1.1、浸出液固比 2.0、沉锂温度 85 °C, 该参数条件下最终获得纯度(质量分数) 99.55% 的碳酸锂产品, 锂回收率为 87.7%, 天然气、纯水和蒸汽等能源的消耗量分别为单位碳酸锂产品量的 0.42、6.64 和 0.72 倍。

关键词: 锂辉石; 碳酸锂; Aspen 模拟; 硫酸化焙烧; 连续化生产

中图分类号: TF111

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2025.01.021

文章编号: 0253-6099(2025)01-0113-05

Design and Simulation of Continuous Production Process of Lithium Carbonate from Spodumene

PENG Yanmei, YANG Wandian, YI Luan, DUAN Xiaoying, LIU Yiqi, PENG Shiyong, ZHANG Lifan

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: A process for continuous producing lithium carbonate from spodumene was presented based on the processing technique including converting natural spodumene into β -spodumene for roasting, and sulphation roasting. Aspen Plus software was adopted to simulate the whole production process, with the parameters optimized as follows: H_2SO_4 and Li_2O in a molar ratio of 1.1, liquid-solid ratio of 2.0, and temperature for lithium precipitation at 85 °C. Under the above conditions, lithium carbonate product can be finally produced with purity of 99.55% (in a mass fraction), presenting lithium recovery rate at 87.7%. The energy consumption of natural gas, pure water and steam is 0.42, 6.64 and 0.72 per unit of lithium carbonate product respectively.

Key words: spodumene; lithium carbonate; Aspen simulation; sulphation roasting; continuous production

碳酸锂是锂化合物和金属锂的基础材料, 广泛应用于能源、化工、玻璃、陶瓷、医药和食品等行业^[1-3]。锂辉石硫酸法生产碳酸锂是目前提锂的主要方法^[4-5]。国内外研究主要集中在锂辉石间歇法生产碳酸锂工艺^[6-10], 未见碳酸锂连续化生产工艺报道。本文对锂辉石连续化生产碳酸锂产品进行研究, 利用 Aspen Plus 软件对全流程进行模拟计算, 对 H_2SO_4/Li_2O 物质的量比、浸出液固比和沉锂温度等参数进行优化。全流程仿真模拟优化可为锂辉石连续生产碳酸锂的工业化设计和实际操作提供技术支持。

1 原料性质

锂辉石有 α 型、 β 型和 γ 型 3 种晶型, 自然界中锂

辉石原料以 α 型存在, 但浸出提锂需要将化学惰性 α 型锂辉石在 1 100 °C 高温下焙烧成 β 型锂辉石^[11-12]。 β 型锂辉石与硫酸混合进行酸化焙烧, 然后浸出获得硫酸锂溶液, 净化后进行碳化沉锂, 生产碳酸锂产品。本文模拟锂辉石原料含水 15% (质量分数), 其他干物料组成如表 1 所示。

表 1 锂辉石原料组成(质量分数)

Table 1 Composition of the spodumene %

Li ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO
5.28	1.28	25.03	59.95	2.67	0.31
K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Rb ₂ O
2.40	0.61	1.14	0.40	0.29	0.64

① 收稿日期: 2024-09-16

基金项目: 中国五矿集团有限公司-科技专项计划“揭榜挂帅”项目(2022—2023 年度)

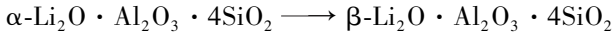
作者简介: 彭艳枚(1988—), 女, 湖南娄底人, 硕士, 工程师, 主要从事化工新能源工艺开发与科技管理。E-mail: pengyemei@minmetals.com

2 工艺模拟与优化

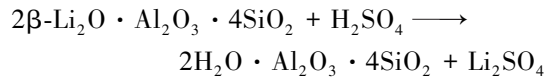
2.1 流程设计

以锂辉石为原料连续生产碳酸锂涉及转型焙烧、酸化焙烧和碳化沉锂过程。

转型焙烧:



酸化焙烧:



碳化沉锂:



根据锂辉石原料分析,设计碳酸锂连续生产工艺流程见图1。

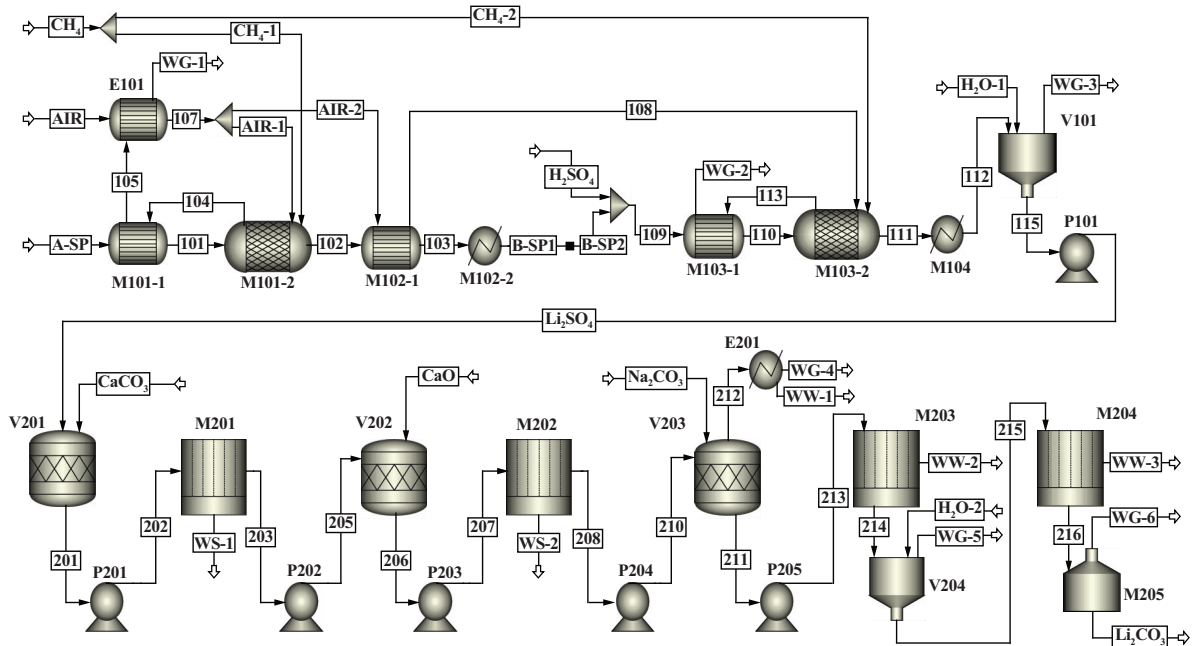


图1 碳酸锂连续生产工艺流程

Fig. 1 Process flow of continuous production for lithium carbonate

α 型锂辉石(A-SP)进入转型焙烧窑(M101,其中原料烟气换热段M101-1、转型段M101-2),转型为 β 型锂辉石(B-SP)后,进入焙烧冷却窑(M102,其中空气换热冷却段M102-1、自然冷却段M102-2);冷却后的 β 型锂辉石混合硫酸(H_2SO_4)进入酸化焙烧窑(M103,其中原料烟气换热段M103-1、酸化段M103-2),酸化后物料经冷却窑(M104)冷却后送入水浸槽(V101);天然气(CH_4)与烟气换热后空气(AIR)分别通入转型焙烧窑(M101)和酸化焙烧窑(M103),燃烧后烟气经换热后分别排出转型焙烧尾气(WG-1)和酸化焙烧尾气(WG-2);水浸槽(V101)加入纯水(H_2O -1)浸出硫酸锂,通过水浸槽泵(P101)加压将硫酸锂溶液(Li_2SO_4)送至净化沉锂工段。

调节槽(V201)中加入碳酸钙(CaCO_3)调节pH值并进行净化,经调节槽泵(P201)送至调节压滤机(M201)过滤得到滤渣1(WS-1),溶液则用调节压滤机泵(P202)送至净化槽(V202);净化槽(V202)中加入氧化钙(CaO)进行深度净化,经净化槽泵(P203)送

至净化压滤机(M202)过滤得到滤渣2(WS-2),溶液则用净化压滤机泵(P204)送至沉锂槽(V203);沉锂槽(V203)中加入碳酸钠(Na_2CO_3)进行碳化沉锂,经沉锂槽泵(P205)送至沉锂离心机(M203)过滤得到碳酸锂溶液,汽相经过沉锂冷凝器(E201)回收冷凝水(WW-1)和排出尾气(WG-4);将碳酸锂和纯水(H_2O -2)送进水洗槽(V204),沉锂液(WW-2)则送去蒸发浓缩系统回收锂,碳酸锂溶液送至水洗离心机(M204),水洗槽(V204)汽相以尾气(WG-5)排出;水洗离心机(M204)过滤得到碳酸锂产品,卸料至真空干燥机(M205),水洗液(WW-3)同样送去蒸发浓缩系统回收锂,真空干燥机(M205)排出水汽(WG-6)后得到碳酸锂产品(Li_2CO_3)。

2.2 流程模拟

生产工艺中涉及固体、水溶液和盐的溶解及沉淀,选用ELECRTL方法模拟计算物料和热量平衡。转型焙烧窑和酸化焙烧窑为高温操作,其余设备操作温度不高,操作压力均低于微正压。

2.2.1 模拟计算

为了优化工艺参数,运用 Aspen Plus 软件模拟仿真碳酸锂连续化生产工艺。转型焙烧窑和酸化焙烧窑运用 HeatX 和 RStoic 组合建模,调节槽、净化槽和沉锂槽利用 RStoic 建模计算,除流程设计所述流股外,其他物料流股按顺序编号。以 1 万 t/a 碳酸锂产品计,选取连续化生产工艺中的主要参数 H_2SO_4/Li_2O 物质的量比、浸出液固比和沉锂温度进行优化。

2.2.2 H_2SO_4/Li_2O 物质的量比的影响

硫酸化焙烧是提锂的重要环节,关系到锂的浸出率和后续净化沉锂工艺设计。适宜的硫酸用量在保证锂转化为 Li_2SO_4 的同时,也能保证 Li_2SO_4 溶液中 Li^+ 浓度。在硫酸化焙烧温度 300 °C、焙烧物料处理量 10 928 kg/h 条件下,考察了 H_2SO_4/Li_2O 物质的量比对 Li_2SO_4 溶液中 Li^+ 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 质量浓度的影响,结果如图 2 所示。

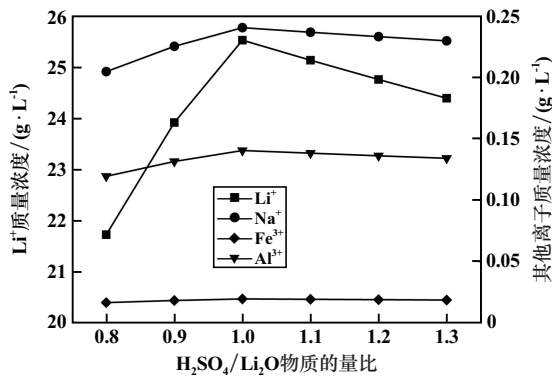


图 2 H_2SO_4/Li_2O 物质的量比对金属离子质量浓度的影响
Fig. 2 Effect of molar ratio of H_2SO_4/Li_2O on mass concentration of metal ions

由图 2 可知,随着 H_2SO_4/Li_2O 物质的量比增加, Li^+ 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 质量浓度变化趋势相同。理论计算结果表明, H_2SO_4/Li_2O 物质的量比为 1.0 时, Li^+ 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 质量浓度分别为 25.5、0.24、0.019 8 和 0.140 g/L 。之后随着 H_2SO_4/Li_2O 物质的量比增加, H_2SO_4 过量后反而使金属离子质量浓度降低。实际生产中,考虑到物料对 H_2SO_4 的稀释作用, H_2SO_4/Li_2O 物质的量比选用 1.1,此时 H_2SO_4 流量为 2 116 kg/h 。

2.2.3 浸出液固比的影响

在水浸槽加入纯水,使得硫酸化焙烧后的硫酸盐溶解在水中,得到硫酸锂溶液。浸出液固比影响硫酸锂溶液中 Li^+ 浓度和沉锂时的能耗。在硫酸化焙烧后物料量 12 639 kg/h (4.06 m^3/h)、无外界加热情况下进行计算,考察了不同浸出液固比(质量比)条件下硫酸

锂溶液中 Li^+ 质量浓度和沉锂槽热负荷的变化,结果如图 3 所示。

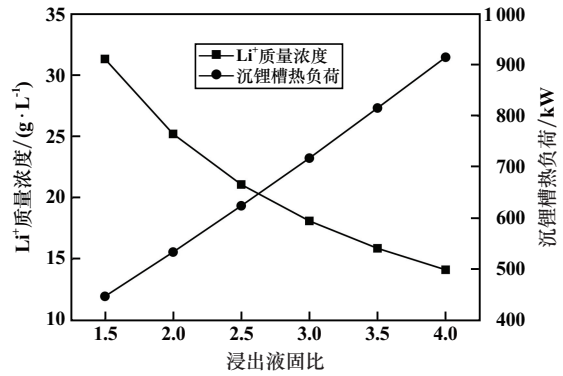


图 3 浸出液固比对溶液中 Li^+ 质量浓度和沉锂槽热负荷的影响

Fig. 3 Effect of liquid-solid ratio of leachate on mass concentration of Li^+ in solution and heat load of lithium precipitation tank

从图 3 可见,浸出液固比对硫酸锂溶液中 Li^+ 质量浓度和沉锂槽热负荷影响较大,浸出液固比从 1.5 增加到 4.0,硫酸锂溶液中 Li^+ 质量浓度从 31.3 g/L 下降到 14.2 g/L ,沉锂槽热负荷从 448.13 kW 增加到 915.02 kW ,硫酸锂溶液中 Li^+ 质量浓度与浸出液固比呈负相关,沉锂槽热负荷则与浸出液固比呈正相关。这主要是浸出液固比越大,稀释作用越强, Li^+ 质量浓度逐渐下降。 Li^+ 质量浓度 25~30 g/L 更有利于碳化沉锂^[8],但实际生产中考虑到浆化和搅拌,不宜采用过低的浸出液固比。综合考虑,选取浸出液固比 2.0,即添加纯水量 8 120 kg/h 。

2.2.4 沉锂温度的影响

随着温度从 20 °C 上升至 80 °C,碳酸锂溶解度从 1.33 $g/100 g$ 下降到 0.85 $g/100 g$,硫酸钠溶解度从 19.4 $g/100 g$ 增加到 43.7 $g/100 g$ ^[13]。在同离子和盐效应协同影响下,碳酸锂在 $Na_2CO_3-H_2O$ 体系中溶解度随着碳酸钠浓度增加先升高后降低^[14]。可见,提高沉锂温度有利于碳化沉锂,但过高的温度会加剧溶液汽化,导致沉锂槽热负荷快速增加。考察了沉锂温度对碳酸锂流量和沉锂槽热负荷的影响并计算了二者的比值,结果如图 4 所示。

由图 4 可见,沉锂温度从 70 °C 增加到 95 °C,沉锂槽热负荷从 296.86 kW 增加到 723.59 kW ,碳酸锂流量从 1 239 kg/h 增加到 1 262 kg/h ,二者比值从 0.24 kWh/kg 增加到 0.57 kWh/kg 。实际操作中考虑到温度不超过 90 °C 时单位产品能耗不太高,确定沉锂温度为 85 °C。

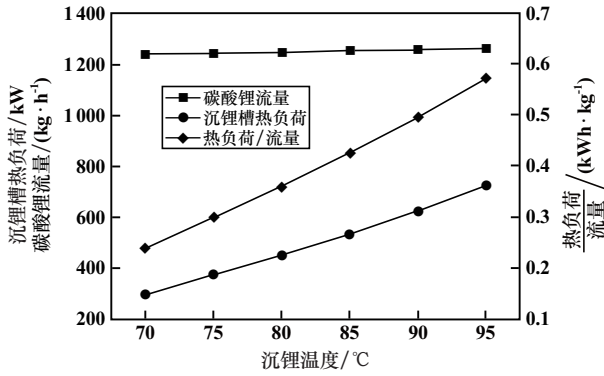


图4 沉锂温度对碳酸锂流量和沉锂槽热负荷的影响

Fig.4 Effect of lithium precipitation temperature on flow rate of lithium carbonate and heat load of lithium precipitation tank

2.3 流程模拟结果

依据上述分析,将优化数据 H₂SO₄/Li₂O 物质的量比 1.1、浸出液固比 2.0 和沉锂温度 85 °C 代入模型计算,主要工艺设备操作参数见表 2,主要物料流股参数见表 3,其中压力值为压力表指示的压力,成分含量是单位为 1 的质量分数。

表 2 主要工艺设备操作参数

Table 2 Operating parameters of main process equipment

设备名称	温度/°C	压力/MPa
转型焙烧窑(M101)	1 100	0.01
酸化焙烧窑(M103)	300	0.01
水浸槽(V101)	53	0.01
调节槽(V201)	57	0.01
净化槽(V202)	58	0.01
沉锂槽(V203)	85	0.01
水洗槽(V204)	95	0.01
真空干燥机(M205)	120	-0.02

计算结果表明,锂辉石连续化生产碳酸锂的工艺可获得质量合格的碳酸锂(物流 Li₂CO₃)产品。真空干燥机干燥后可获得流量 1 254.00 kg/h、纯度 99.55%的碳酸锂产品,锂单程回收率为 87.7%。在此基础上计算天然气、纯水和蒸汽等能源消耗量,年操作时间按 8 000 h 计,结果见表 4。

锂辉石连续化生产碳酸锂的工艺天然气、纯水和蒸气等能源消耗量均低于现有技术能耗指标^[15]。可在此基础上进行中试工艺及装备研究。

表 3 主要物料流股参数

Table 3 Main material flow parameters

物流	温度/°C	压力/MPa	质量流量/(kg·h ⁻¹)	H ₂ O	A-SP	B-SP	Li ₂ O	Na ₂ SO ₄	CaO	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Li ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄	CH ₄	O ₂	N ₂
A-SP	40	0.2	12 856	0.15	0.85	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AIR	40	0.05	9 030.17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.232 9	0.767 1
B-SP1	160	0.01	10 928	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B-SP2	160	0.01	10 928	0	0	0	0.052 8	0	0.012 8	0	0.250 3	0.599 5	0	0	0	0	0
CaCO ₃	40	0.02	190	0	0	0	0	0	0.02	0.98	0	0	0	0	0	0	0
CaO	40	0.02	9.7	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
CH ₄	40	0.05	521.03	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.965 6	0	0.034 4
H ₂ O-1	40	0.01	8 120	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O-2	95	0.2	205	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ SO ₄	40	0.2	2 116	0.02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.98	0	0	0
Li ₂ CO ₃	120	-0.02	1 254	0.000 1	0	0	0	0.003 9	0	0	0	0	0.995 5	0	0	0	0
Li ₂ SO ₄	56	0.2	20 759.39	0.392	0	0	0.000 6	0	0.006 7	0	0.131 6	0.315 6	0	0.007 4	0	0	0
Na ₂ CO ₃	40	0.02	6 288	0.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
物流	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Rb ₂ O	Li ₂ SO ₄	MgSO ₄	K ₂ SO ₄	Na ⁺	Li ⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻
A-SP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AIR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B-SP1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B-SP2	0.026 7	0.003 1	0.024	0.006 1	0.011 4	0.004	0.002 9	0.006 4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaCO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Li ₂ CO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0.000 3	0	0	0	0	0	0	0	0
Li ₂ SO ₄	0.014	0.001 6	0.012	0.003 1	0.006	0.002 1	0.001 5	0.003 4	0	0.000 1	0.001 2	0.000 1	0.012 7	6.96 × 10 ⁻⁵	9.83 × 10 ⁻⁶	0.088 2	0
Na ₂ CO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.130 1	0	0	0	0	0.169 9

表4 能源消耗量

Table 4 Energy consumption

能源	消耗量/ ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	年消耗量/ ($\text{万 Nm}^3 \cdot \text{a}^{-1}$)或($\text{万 t} \cdot \text{a}^{-1}$)	单位产品 用量比
天然气	521.03	583.55	0.42
纯水	8 325.00	6.66	6.64
蒸汽	902.68	0.72	0.72

本文利用 Aspen 模拟计算可以仿真模拟全流程工艺,实时调优分析工艺生产过程,节省试验成本,并为工业化设计和实际操作提供依据。

3 结论

1) 依据锂辉石物料的特性,基于锂辉石转型焙烧和硫酸化焙烧生产碳酸锂技术,研究分析了锂辉石连续化生产碳酸锂的工艺。

2) 运用 Aspen Plus 软件对生产过程进行全流程模拟计算,优化结果为: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Li}_2\text{O}$ 物质的量比 1.1,浸出液固比 2.0,沉锂温度 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 。该条件下获得了纯度(质量分数)99.55%的碳酸锂产品,锂回收率为 87.7%,天然气、纯水和蒸汽等能源的消耗量分别为单位碳酸锂产品量的 0.42、6.64、0.72 倍。

3) 全流程模拟仿真生产过程,为锂辉石连续生产碳酸锂的工业化设计和实际操作提供参数。连续化生产工艺碳酸锂产品质量稳定、自动化水平高、投资少能耗低,是未来碳酸锂生产技术发展方向。

参考文献(References):

- [1] REICHEL S, AUBEL T, PATZIG A, et al. Lithium recovery from lithium-containing micas using sulfur oxidizing microorganisms[J]. Minerals Engineering, 2017, 106:18-21.
- [2] HANNAN M A, LIPU M S H, HUSSAIN A, et al. A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications; Challenges and recommendations[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 78(C):834-854.
- [3] REDA M FIKRY, REFAAT A EL-ADLY, NABILA A ISMAIL, et al. Some azine and azole derivatives as antioxidant additives for lithium lubricating grease[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2013, 22(1):61-71.
- [4] 陈海霞,严红,孙云龙,等. 锂资源提取技术研究进展[J]. 无机盐工业, 2024, 56(1):9-22.
- CHEN Haixia, YAN Hong, SUN Yunlong, et al. Research progress on lithium resource extraction technology[J]. Inorganic Salt Industry, 2024, 56(1):9-22.
- [5] 张建勇. 国内外提锂工艺综述[J]. 山东化工, 2023, 52(19):120-127.
- ZHANG Jianyong. Overview of lithium extraction processes at home and

abroad[J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(19):120-127.

- [6] KUANG G, LIU Y, LI H, et al. Extraction of lithium from β -spodumene using sodium sulfate solution[J]. Hydrometallurgy, 2018, 177:49-56.
- [7] BARBOSA L I, VALENTE G, OROSCO R P, et al. Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas[J]. Minerals Engineering, 2014, 56:29-34.
- [8] 田千秋. 锂辉石矿提取碳酸锂工艺研究[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- TIAN Qianqiu. Study on the extraction process of lithium carbonate from spodumene ore[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [9] 程籽毅. 四川锂辉石精矿制工业级碳酸锂工艺研究[D]. 成都:成都理工大学, 2021.
- CHENG Ziyi. Study on process of producing industrial grade lithium carbonate from spodumene concentrate in Sichuan Province[M]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2021.
- [10] 吴建江. 以锂辉石为原料制取碳酸锂的工艺方法研究[J]. 新疆有色金属, 2023(6):13-15.
- WU Jianjiang. Study on the process of producing lithium carbonate from spodumene[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2023(6):13-15.
- [11] NASIM K S, PRITAM S, ALEKSANDAR N N. Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. part 1: Conventional heating[J]. Minerals Engineering, 2016, 98:71-79.
- [12] 董树豪,杨亚凯,张豪,等. 锂辉石提锂工艺现状及晶型转化研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(2):48-56.
- DONG Shuhao, YANG Yakai, ZHANG Hao, et al. Research progress of lithium extraction technology and crystal transformation from spodumene[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(2):48-56.
- [13] 侯文贵. 沉锂母液冷冻析钠工艺探讨[J]. 新疆有色金属, 1998(4):28-30.
- HOU Wengui. Discussion on the process of sodium cryoprecipitation in mother liquor of sunk lithium[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 1998(4):28-30.
- [14] 戈海文,王怀有,王敏. 碳酸锂在碳酸钠溶液中的溶解度与热力学[J]. 化工学报, 2019, 70(11):4123-4130.
- GE Haiwen, WANG Huaiyou, WANG Min. Solubility and thermodynamics of lithium carbonate in sodium carbonate solution[J]. Journal of Chemical Engineering of China, 2019, 70(11):4123-4130.
- [15] 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.
- DU Guoshan, TANG Jianwen, XIAN Pengfei. Energy-saving analysis of lithium spodumene to lithium carbonate preparation process[J]. Nonferrous Metals Industry Energy Saving, 2020(3):8-11.
- 引用本文:彭艳枚,杨万典,易雷,等. 锂辉石连续生产碳酸锂工艺的设计与模拟[J]. 矿冶工程, 2025, 45(1):113-117.
- PENG Yanmei, YANG Wandian, YI Luan, et al. Design and simulation of continuous production process of lithium carbonate from spodumene[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025, 45(1):113-117.