



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105836768 A

(43)申请公布日 2016.08.10

(21)申请号 201610364149.7

(22)申请日 2016.05.26

(71)申请人 广州市睿石天琪能源技术有限公司

地址 510000 广东省广州市天河区临江大道683号1401房

申请人 朱彬元

(72)发明人 朱彬元 余昊 彭福明 曾雄

(74)专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有限公司 44205

代理人 许飞

(51)Int.Cl.

C01D 15/08(2006.01)

C01D 3/06(2006.01)

B01D 1/14(2006.01)

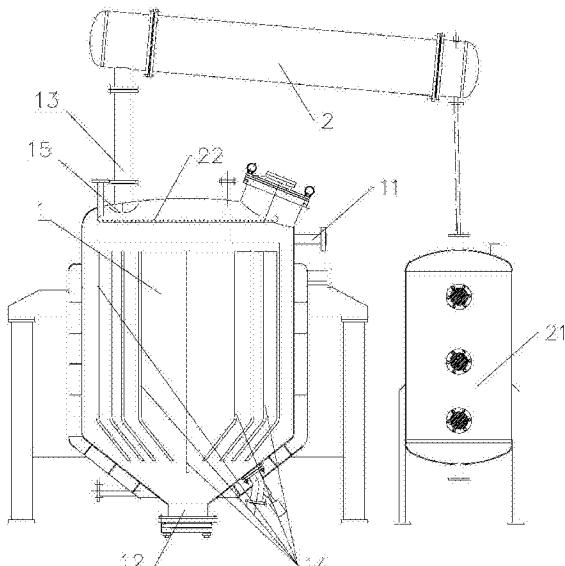
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

利用高温蒸汽快速制备碳酸锂或浓缩卤水的方法及系统

(57)摘要

本发明公开了利用高温蒸汽快速制备碳酸锂或浓缩卤水的方法及系统，通过使用高温蒸汽直接加热卤水，同时利用冷凝器将产生的蒸汽排出，可以高效地将卤水浓缩或制备碳酸锂结晶，同时副产淡水。本发明方法使用蒸汽对卤水进行加热，具有加热速度快，加热均匀的优势，有利于减少设备中的夹套或换热管等加热装置的设置，避免温差过大引起盐的结块。蒸汽在加热的同时，还可以起到搅拌卤水的作用，有利于减少设备中的搅拌装置的设置。通过将蒸汽通过热交换机冷凝，可以将产生的蒸汽自动吸出，减少了真空泵的设置，有利于降低设备的复杂程度。蒸汽冷凝释放的热被尽可能的回收利用，既可以用于卤水的预热，也可以用于预热其他介质，能源利用率高。



1. 利用高温蒸汽快速制备碳酸锂或浓缩卤水的方法,包括如下步骤:
 - 1) 将卤水引入反应釜内;
 - 2) 将200℃以上的高温蒸汽引入卤水中,对卤水进行加热,同时将釜内产生的蒸汽排出;
 - 3) 将排出的蒸汽通过冷凝器冷却并收集其中的冷凝水;
 - 4) 待卤水浓缩至预定值或析出足量碳酸锂后,停止通入高温蒸汽。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:将卤水预热至不低于50℃再向卤水中引入高温蒸汽。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:高温蒸汽为过热蒸汽。
4. 根据权利要求1或3所述的方法,其特征在于:高温蒸汽的温度不低于250℃。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:制备碳酸锂时,停止通入高温蒸汽后,继续保温至少1小时。
6. 利用高温蒸汽快速制备碳酸锂或浓缩卤水的系统,包括反应釜,反应釜设有卤水进口、上方设有蒸汽排出口,下方设有出料口,其特征在于:反应釜内设有开口朝下的多根蒸汽管,蒸汽排出口与冷凝器相连。
7. 根据权利要求6所述的系统,其特征在于:蒸汽管的出口端倾斜排布。
8. 根据权利要求6所述的系统,其特征在于:冷凝器设有冷凝水收集器。
9. 根据权利要求6所述的系统,其特征在于:冷凝水收集器设有连接至反应釜内冲洗器的管路。
10. 根据权利要求6所述的系统,其特征在于:冷凝器外部的冷却介质为卤水。

利用高温蒸汽快速制备碳酸锂或浓缩卤水的方法及系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种快速制备碳酸锂或浓缩卤水的方法及系统,特别是适用于高原地区的快速制备碳酸或浓缩卤水的方法及系统。

背景技术

[0002] 锂是原子量最小的金属元素,具有电位最负、电化当量最大、高比热、高电导率和化学活性强等特殊性能,是制造一次性电池、充电动力电池、航空航天用结构材料等的理想金属材料。随着全球对新能源替代传统矿石源(石油、煤炭、页岩气等)的要求越来越紧迫,锂电池充当了新能源发电、输变电、储电的枢纽与核心角色。同时全球锂原料-碳酸锂的供不应求,造成了碳酸锂在2015年短短一年内,交易价格由人民币4万元上涨到了人民币16万元。

[0003] 锂资源是典型的寡头垄断战略性资源,绝大多数分布于智利、中国、美国、阿根廷与玻利维亚,中国已探明锂资源储量位居全球第二。锂在自然界主要存在于盐湖卤水中,少量存在于锂辉石和锂云母中。中国的盐湖锂资源储量占中国工业储量的85%以上。

[0004] 在各种传统盐湖提锂的方法中,由于普遍共生的镁元素和锂元素位于元素周期表对角,拥有极其接近的物理和化学特性,镁锂的分离是各种提锂工艺的核心难点。传统镁锂分离的方法中,离子吸附法对吸附剂要求高,造粒困难,渗透性能差,在吸附和脱吸的过程中,吸附剂易于损耗,锂的损耗量超过50%;煅烧法因运行温度高,能耗高,结块严重,设备腐蚀严重;萃取法的萃取和反萃取工艺流程长,药剂消耗量大,毒性大,对环境不友好;因此,尽管中国坐拥优势盐湖锂资源,但是成熟的工业化盐湖提锂技术仍处于小规模范围或停滞状态,在此背景下,锂的上下游产业链被严重制约,中国的新能源产业如电池、汽车等,不得不被迫承受原材料疯涨之痛。

[0005] 传统从盐湖中提取锂盐的方法以晒盐法为主,这种方法极为依赖气候,结晶周期长,品位不高且不稳定,无法满足工业化生产的需要。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种利用高温蒸汽快速制备碳酸锂或浓缩卤水的方法及系统。

[0007] 本发明所采取的技术方案是:

利用高温蒸汽快速制备碳酸锂或浓缩卤水的方法,包括如下步骤:

- 1) 将卤水引入反应釜内;
- 2) 将200℃以上的高温蒸汽引入卤水中,对卤水进行加热,同时将釜内产生的蒸汽排出;
- 3) 将排出的蒸汽通过冷凝器冷却并收集其中的冷凝水;
- 4) 待卤水浓缩至预定值或析出足量碳酸锂后,停止通入高温蒸汽。

[0008] 作为上述方法的进一步改进,将卤水预热至不低于50℃再向卤水中引入高温蒸汽。

- [0009] 作为上述方法的进一步改进,卤水中锂离子的含量不低于2g/L。
- [0010] 作为上述方法的进一步改进,高温蒸汽为过热蒸汽。
- [0011] 作为上述方法的进一步改进,高温蒸汽的温度不低于250℃。
- [0012] 利用高温蒸汽快速制备碳酸锂或浓缩卤水的系统,包括反应釜,反应釜设有卤水进口、上方设有蒸汽排出口,下方设有出料口,反应釜内设有开口朝下的多根蒸汽管,蒸汽排出口与冷凝器相连。
- [0013] 作为上述系统的进一步改进,蒸汽管的出口端倾斜排布。更进一步的蒸汽管的出口端倾斜排布成环状。
- [0014] 作为上述系统的进一步改进,蒸汽管设有用于防止倒吸的装置。更进一步的,防止倒吸的装置为单向阀。
- [0015] 作为上述系统的进一步改进,蒸汽排出口下方设有网罩。
- [0016] 作为上述系统的进一步改进,冷凝器设有冷凝水收集器。
- [0017] 作为上述系统的进一步改进,冷凝水收集器设有连接至反应釜内冲洗器的管路。
- [0018] 作为上述系统的进一步改进,冷凝水收集器与冲洗器之间的管路上设有加热器。
- [0019] 作为上述系统的进一步改进,冷凝器外设有容纳冷却介质的夹套。冷凝器外部的冷却介质为卤水。

[0020] 本发明的有益效果是:

本发明方法使用蒸汽对卤水进行加热,具有加热速度快,加热均匀的优势,有利于减少设备中的夹套或换热管等加热装置的设置,避免温差过大引起盐的结块。蒸汽在加热的同时,还可以起到搅拌卤水的作用,有利于减少设备中的搅拌装置的设置。通过将蒸汽通过热交换机冷凝,可以将产生的蒸汽自动吸出,减少了真空泵的设置,有利于降低设备的复杂程度。蒸汽冷凝释放的热被尽可能的回收利用,既可以用于卤水的预热,也可以用于预热其他介质,能源利用率高。卤水的浓缩和碳酸锂结晶既可以在不同的反应釜进行,也可以同一反应釜内进行,使用灵活方便。

[0021] 本发明方法用于浓缩卤水时,具有浓缩速度快,浓缩效果好的特点,可以满足批量连续生产时对浓缩卤水的需求。

[0022] 本发明方法用于碳酸锂制备时,可以快速加热卤水,在蒸发大量水的同时使卤水剧烈沸腾,产生的蒸汽通过冷凝器冷凝后体积迅速减少,使得蒸汽可以快速被抽出。在这一过程中,碳酸锂的析出量远超卤水的蒸发量,出乎意料地超量析出。同时,蒸汽的引入对卤水起到了一定的搅拌作用,可以进一步简化反应釜的部件,有利于节约设备投资。

[0023] 本发明的系统,结构简单,在一定程度上可以实现蒸汽自排,同时实现了卤水的自我搅拌,有效避免了在反应釜内壁上形成盐垢,延长了设备的使用寿命,同时有助于减少能耗,特别适用于高原地区。

[0024] 本发明系统既可以用于卤水的浓缩,又可以用于碳酸锂的制备,可以方便地根据需要调整其用途,满足不同生产条件的需要。

[0025] 本发明系统,在制备碳酸锂或浓缩卤水的同时,可以副产大量的淡水,特别适用于淡水缺乏的高原地区。冷凝器在冷却水蒸汽的同时,可以将卤水预热,大大提高了热能的利用率,减少了热排放,有利于维持盐湖地区的生态。

附图说明

[0026] 图1是本发明系统的结构示意图。

具体实施方式

[0027] 利用高温蒸汽快速制备碳酸锂或浓缩卤水的方法，包括如下步骤：

- 1) 将卤水引入反应釜内；
- 2) 将200℃以上的高温蒸汽引入卤水中，对卤水进行加热，同时将釜内产生的蒸汽排出；
- 3) 将排出的蒸汽通过冷凝器冷却并收集其中的冷凝水；
- 4) 待卤水浓缩至预定值或析出足量碳酸锂后，停止通入高温蒸汽。

[0028] 为避免使用蒸汽加热低温卤水时引入过多的水，作为上述方法的进一步改进，将卤水预热至不低于50℃再向卤水中引入高温蒸汽。卤水预热的温度越高，使卤水沸腾所需要的高温蒸汽就越少，可以更快地使卤水剧烈沸腾。

[0029] 在制备碳酸锂时，为保证碳酸锂在加热的过程中可以更快析出，卤水中锂离子的含量较高是比较有利的。作为上述方法的进一步改进，卤水中锂离子的含量不低于2g/L，这样整体的成本比较经济。当用于卤水浓缩时，对卤水中锂离子的含量无特殊要求，锂离子含量达0.1 g/L即可进行浓缩。

[0030] 本发明所述的高温蒸汽，包括饱和高温蒸汽和过热蒸汽。蒸汽的温度越高，就可以在尽可能少引入水的同时尽可能多的使卤水沸腾蒸发，作为上述方法的进一步改进，高温蒸汽的温度不低于250℃。考虑到经济性、安全性和材料的可选性，现有技术下蒸汽的温度在250℃～350℃之间是较佳的选择。

[0031] 作为上述方法的进一步改进，制备碳酸锂时，停止通入高温蒸汽后，继续保温至少1小时。保温可以使碳酸锂充分地沉淀，同时使其中的杂质盐尽可能多的回溶，减少终产品中杂质的含量。

[0032] 下面结合附图，进一步说明本发明的系统。参照图1，利用高温蒸汽快速制备碳酸锂或浓缩卤水的系统，包括反应釜1，反应釜1设有卤水进口11、上方设有蒸汽排出口13，下方设有出料口12，反应釜1内设有开口朝下的多根蒸汽管14，蒸汽排出口13与冷凝器2相连。

[0033] 作为上述系统的进一步改进，蒸汽管的出口端倾斜排布；更进一步的蒸汽管的出口端倾斜排布成环状。这样，在通入蒸汽的时候就可以更好地带动卤水，起到更好的搅拌作用。

[0034] 作为上述系统的进一步改进，蒸汽管设有用于防止倒吸的装置。更进一步的，防止倒吸的装置为单向阀。这样可以有效避免卤水倒吸，进一步提高了设备的安全性。

[0035] 作为上述系统的进一步改进，蒸汽排出口13下方设有网罩15。网罩的作用在于防止釜内产生的气泡直接进入蒸汽排出口，有助于保持管路畅通，提高生产的稳定性。

[0036] 作为上述系统的进一步改进，冷凝器2设有冷凝水收集器21。这样可以有效地将冷凝水收集起来，冷凝水可进一步被利用，大大减少了淡水的消耗。

[0037] 作为上述系统的进一步改进，冷凝水收集器21设有连接至反应釜1内冲洗器22的管路，冷凝水收集器与冲洗器之间的管路上设有加热器。这样可以方便地将冷凝水再加热，对反应釜进行冲洗。

[0038] 作为上述系统的进一步改进,冷凝器外设有容纳冷却介质的夹套。冷凝器外部的冷却介质为卤水。高原地区的卤水水温一般不超过10℃,冷却效果极佳。卤水在吸热之后温度上升,减少了预热卤水的能耗。冷凝器外部的冷却介质并不局限于卤水,也可以根据需要进行相应的调整,如使用淡水作为冷凝介质也是可以的。

[0039] 下面结合实施例,进一步说明本发明技术方案。

[0040] 以下实施例和对比例均在低海拔地区进行,当地水的沸点约为100℃。

[0041] 实施例1:

1)将3082 L(3822 Kg)卤水A泵至反应釜内,将卤水预热至80℃,卤水A富含碳酸根,锂离子浓度为1.82g/L;

2)将250℃以上的过热蒸汽泵入反应釜卤水中,产生的蒸汽通过冷凝器冷凝自然排出,经过19 min后,至卤水重量稳定显示3481Kg;

3)将卤水回到初始温度,排出上清液,将碳酸锂结晶转移至下反应釜并用冷凝纯净水进行擦洗,得到白色呈冰淇淋状的含水碳酸锂;

4)将上述含水碳酸锂烘干,得到碳酸锂固体24.89Kg,品位达到95.2%,锂析出率达到79.4%。

[0042] 对比例1:

同实施例1,不同之处在于使用夹套加热的方式,保温于90℃,耗时约30小时将卤水中的水蒸发340kg,之后过滤收集其中的碳酸锂结晶。最终得到碳酸锂固体5.48Kg,品位为81.9%,锂析出率达到15.0%。

[0043] 实施例2:

1)将2216L(2592Kg)卤水B泵至反应釜内,将卤水预热至80℃,卤水B富含碳酸根,锂离子浓度为2.55g/L;

2)将250℃以上的过热蒸汽泵入反应釜卤水中,经过15 min后,至卤水重量稳定显示2343Kg;

3)将卤水回到初始温度,排出上清液,将碳酸锂结晶转移至下反应釜并用冷凝纯净水进行擦洗,得到白色呈冰淇淋状的含水碳酸锂;

4)将上述含水碳酸锂烘干,得到碳酸锂固体27.41 kg,品位达到99.47%,锂析出率达到90.7%。

[0044] 对比例2:

同实施例2,不同之处在于使用夹套加热的方式,保温于90℃,耗时约30小时将卤水中的水蒸发250kg,之后过滤收集其中的碳酸锂结晶。最终得到碳酸锂固体5.79Kg,品位为86.7%,锂析出率达到16.7%。

[0045] 通过对比例实施例和对比例的结果可以清楚地看出,通入高温蒸汽使卤水剧烈沸腾,可以显著提高碳酸锂的析出量,其析出量远高于常规加热方式,具有意料之外的效果。

[0046] 使用过热蒸汽对卤水进行加热,可以进一步提高卤水中锂的析出率,同时也可以得到纯度更高的碳酸锂结晶。因此,在加热卤水的过程中,高温蒸汽优选使用过热蒸汽。

[0047] 盐湖地区的海拔高,水的沸点更低,一般在75~80℃之间就会沸腾,因此,在高原地区可以在大幅减少能耗的情况下蒸发出大量的水,获得更佳的结果。

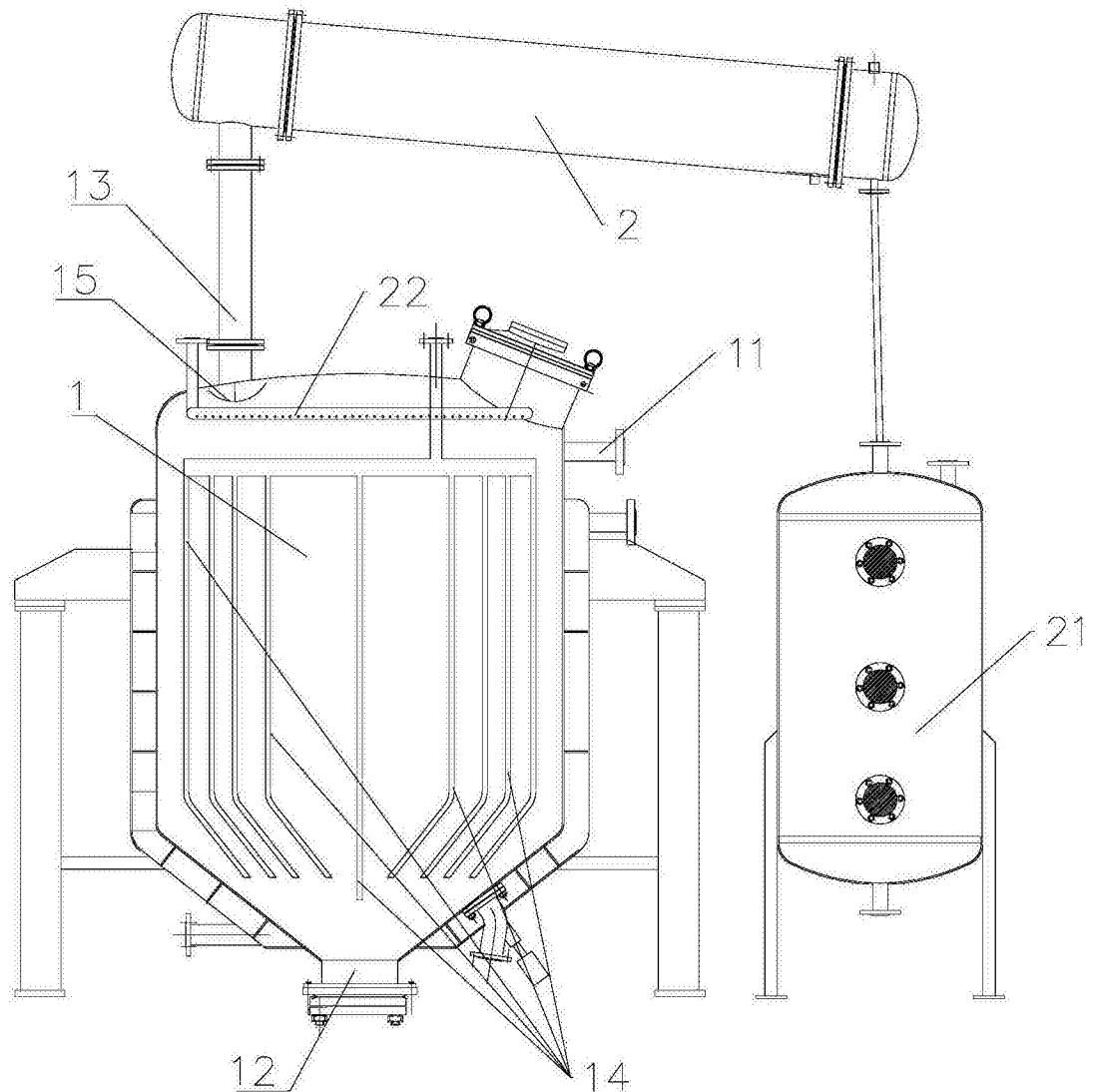


图1