



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114835142 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 02

(21) 申请号 202210532811.0

(22) 申请日 2022.05.11

(71) 申请人 江苏容汇通用锂业股份有限公司
地址 226121 江苏省南通市海门区三厂街
道大庆路42号

申请人 南京工业大学

(72) 发明人 李南平 崔群 葛建敏 王海燕
王晓青 张林 沙亚利 李庆玲
顾卫娟

(74) 专利代理机构 南京业腾知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 32321
专利代理师 李静

(51) Int. Cl.

C01D 15/08 (2006.01)

C01B 32/50 (2017.01)

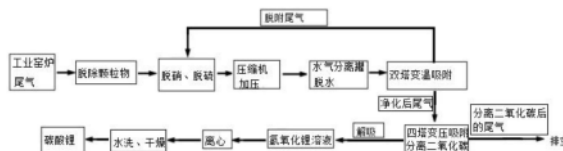
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种从工业窑炉尾气中回收二氧化碳并生产碳酸锂的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从工业窑炉尾气中回收二氧化碳并生产碳酸锂的方法,将工业窑炉尾气脱除颗粒物后,再进行脱硝脱硫处理,将处理后的尾气加压至0.1~0.7MPa后,脱水,再采用双塔变温吸附装置进行NO_x和SO₂的脱除,得到净化后的尾气,通入到四塔变压吸附装置进行二氧化碳的分离,最后将得到的二氧化碳通入氢氧化锂溶液中制备碳酸锂。本发明利用变温吸附法脱除了尾气中的微量硫化物、氮氧化物,使得尾气中SO₂和NO_x总浓度<1ppm,本发明还采用变压吸附法回收二氧化碳,得到的二氧化碳气体纯度高且回收率高、处理量大,分离精制后的高纯二氧化碳可用作碳化过程原料生产电池级碳酸锂,实现了工业窑炉尾气中二氧化碳的资源化利用。



CN 114835142 A

1. 一种从工业窑炉尾气中回收二氧化碳并生产碳酸锂的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 预处理:

将工业窑炉尾气经过旋风除尘器脱除颗粒物后,再进行脱硝处理和脱硫处理,得到预处理后的尾气;

(2) 微量硫化物、氮氧化物的吸附净化:

将步骤(1)预处理后的尾气经过压缩机加压至0.1~0.7MPa,然后进入水气分离罐脱水,再采用双塔变温吸附装置进行NO_x和SO₂的脱除,得到净化后的尾气;

所述双塔变温吸附装置包括两个吸附塔,两个吸附塔内均含有吸附剂;

(3) 二氧化碳的分离精制:

将净化后的尾气通入四塔变压吸附装置进行二氧化碳的分离,所述四塔变压吸附装置包括4个依次连接的变压吸附塔,4个变压吸附塔内均装填有吸附剂,用于吸收烟气净化尾气中的CO₂,其余不易被吸附的组分由塔顶流出直接排空;最后对四个变压吸附塔中的吸附剂进行解吸,得到二氧化碳气体;

(4) 碳酸锂的制备:

将步骤(3)得到的二氧化碳气体通入氢氧化锂溶液中,搅拌混合均匀,当溶液中有大量固体出现时,停止通入二氧化碳气体,升温至90-110℃,保温10-60分钟后,趁热离心分离,得到碳酸锂粗品,纯化后,得到碳酸锂。

2. 如权利要求1所述从工业窑炉尾气中回收二氧化碳并生产碳酸锂的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述脱硝处理采用的是高温SCR工艺,在SCR脱硝催化反应器内进行,以氨水为还原剂,V₂O₅-WO₃-MoO₃/TiO₂为脱硝催化剂,反应温度为300~400℃。

3. 如权利要求1所述从工业窑炉尾气中回收二氧化碳并生产碳酸锂的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述吸附剂为碘值>1000的活性炭、改性硅胶、改性粉煤灰、活性沸石或丝光沸石中的一种或二种以上任意比例的组合。

4. 如权利要求1所述从工业窑炉尾气中回收二氧化碳并生产碳酸锂的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述双塔变温吸附装置的两个吸附塔吸附饱和后,升温至80-150℃,采用热氮气吹扫再生1-20min,吸附剂循环再生后使用,吹扫尾气进入步骤(1)中进行脱硝处理和脱硫处理。

5. 如权利要求1所述从工业窑炉尾气中回收二氧化碳并生产碳酸锂的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述吸附剂为氮掺杂的活性炭、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、13X分子筛、高硅ZSM-5、全硅ZSM分子筛或介孔二氧化硅中的任意一种或二种以上任意比例的组合。

6. 如权利要求1所述从工业窑炉尾气中回收二氧化碳并生产碳酸锂的方法,其特征在于,步骤(4)中,所述氢氧化锂溶液的浓度为50-90g/L。

7. 如权利要求1至6任一项所述从工业窑炉尾气中回收二氧化碳并生产碳酸锂的方法,其特征在于,步骤(4)中,所述纯化方法为:往碳酸锂粗品中加水,控制固液比为1:1~1:5,搅拌升温至90-95℃,趁热离心分离,重复1-3次后,真空干燥。

一种从工业窑炉尾气中回收二氧化碳并生产碳酸锂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从工业窑炉尾气中回收二氧化碳并生产碳酸锂的方法,属于环境工程技术领域。

背景技术

[0002] 近10多年来,世界CO₂排放量逐年上升,导致空气中CO₂浓度过高和温室效应日趋明显,对人类的生存安全和社会经济的可持续发展构成了严重的威胁;全球范围内每年必须减少60亿吨CO₂排放才能有效防止全球气候变化,如何控制CO₂的排放已经成为全世界面临的严峻问题。未来近40年间,我国的CO₂净排放量要从每年约100亿吨降低到几乎为零,减排CO₂压力大。

[0003] 我国目前冶金、建材、机械和化工等四个行业约有13万台工业炉窑(燃烧),占总窑炉85%,窑烟气排放CO₂量大约占工业废气CO₂排放量的30%。工业窑炉(燃烧)燃料大多为天然气,天然气窑炉烟气CO₂浓度较低(5~15%)、分压小(0.10~1bar),成分复杂,CO₂捕集和回收效率相对低。同时,CO₂输送和储存前需耗大量压缩能量,碳捕集的能耗和成本较高,同时CO₂是窑炉尾气的重要再生资源,开展工业窑炉烟气CO₂回收及利用对减少CO₂排放有着重要意义。

[0004] 现有技术中,CO₂回收、分离技术主要有吸收法、低温冷凝法、膜分离法和吸附法。低温冷凝法仅适用于CO₂浓度高于60%的工况,该法所需要的设备较多、投资大,能耗高,分离效果差,一般只适用于油田开采现场;膜分离法工艺较简单,操作方便,能耗低,缺点是常常需要前处理、脱水和过滤,且很难得到高纯度的CO₂;目前CO₂回收和捕集大多采用化学吸收法,该方法可以用于气体中CO₂含量较低情况,浓缩后CO₂浓度可达到99.99%,但该工艺投资费用大,化学吸收剂损耗大、设备腐蚀严重,且能耗较高,分离回收成本高。

[0005] 吸附法分离提纯CO₂具有能耗低、吸附剂使用周期长、工艺流程简单、自动化程度高、环境效益好、无污染产生等优点,吸附法的关键在于吸附剂的性能,但窑炉尾气二氧化碳浓度低,吸附剂的性能容易受氮氧化物、硫化物和水等影响,使得吸附剂的吸附容量低,循环处理费用较高,并且现有工业上使用的吸附剂对二氧化碳的选择性较低。近期有报道称可能用于工业炉窑尾气提纯分离CO₂的吸附剂是沸石材料-13X分子筛和碳基材料-活性炭,其他材料都还没有进入吸附剂产品化阶段。13X分子筛具有极强的亲水性,烟气含有水、硫化物和氮氧化物等组分在其表面与CO₂有强竞争性吸附,严重影响分离提纯CO₂;活性炭对水分敏感性低,但在低压下,活性炭对CO₂吸附容量低于沸石。另一方面,现有技术中,有关PSA提纯分离回收CO₂的研究只限于模拟烟气,组分少,而实际工业窑炉尾气成分复杂,杂质多,因此在对工业窑炉尾气中CO₂进行回收利用时,面临的挑战更多,需要在现有技术基础上进行研究、改进。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于解决上述现有技术的不足,提供一种从工业窑炉尾气中回收二

氧化碳并生产碳酸锂的方法。

[0007] 为了实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0008] 一种从工业窑炉尾气中回收二氧化碳并生产碳酸锂的方法,包括如下步骤:

[0009] (1) 预处理:

[0010] 将工业窑炉尾气经过旋风除尘器脱除颗粒物后,再进行脱硝处理和脱硫处理,得到预处理后的尾气;

[0011] (2) 微量硫化物、氮氧化物的吸附净化:

[0012] 将步骤(1)预处理后的尾气经过压缩机加压至0.1~0.7MPa,然后进入水气分离罐脱水,再采用双塔变温吸附装置进行NO_x和SO₂的脱除,得到净化后的尾气;

[0013] 所述双塔变温吸附装置包括两个吸附塔,两个吸附塔内均含有吸附剂;

[0014] (3) 二氧化碳的分离精制:

[0015] 将净化后的尾气通入四塔变压吸附装置进行二氧化碳的分离,所述四塔变压吸附装置包括4个依次连接的变压吸附塔,4个变压吸附塔内均装填有吸附剂,用于吸收烟气净化尾气中的CO₂,其余不易被吸附的组分由塔顶流出直接排空;最后对四个变压吸附塔中的吸附剂进行解吸,得到二氧化碳气体;

[0016] (4) 碳酸锂的制备:

[0017] 将步骤(3)得到的二氧化碳气体通入氢氧化锂溶液中,搅拌混合均匀,当溶液中有大量固体出现时,停止通入二氧化碳气体,升温至90-110℃,保温10-60分钟后,趁热离心分离,得到碳酸锂粗品,纯化后,得到电池级碳酸锂。

[0018] 进一步,步骤(1)中,所述脱硝处理采用的是高温SCR工艺,在SCR脱硝催化反应器内进行,以氨水为还原剂,V₂O₅-WO₃-MoO₃/TiO₂为脱硝催化剂,反应温度为300~400℃。

[0019] 进一步,步骤(2)中,所述吸附剂为碘值>1000的活性炭、改性硅胶、改性粉煤灰、活性沸石或丝光沸石中的一种或二种以上任意比例的组合。

[0020] 进一步,步骤(2)中,所述双塔变温吸附装置的两个吸附塔吸附饱和后,升温至80-150℃,采用热氮气吹扫再生1-20min,吸附剂可循环再生使用,吹扫尾气进入步骤(1)中进行脱硝处理和脱硫处理。

[0021] 进一步,步骤(3)中,所述吸附剂为氮掺杂的活性炭、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、高疏水13X、高硅ZSM-5、全硅ZSM分子筛或介孔二氧化硅中的任意一种或二种以上任意比例的组合。

[0022] 进一步,步骤(4)中,所述氢氧化锂溶液的浓度为50-90g/L。

[0023] 进一步,步骤(4)中,所述纯化方法为:往碳酸锂粗品中加水,控制固液比为1:1~1:5,搅拌升温至90-95℃,趁热离心分离,重复1-3次后,真空干燥。

[0024] 本发明的有益效果:

[0025] 本发明提供了一种从工业窑炉尾气中回收二氧化碳并生产碳酸锂的方法,该方法能最大程度的回收工业窑炉尾气中的二氧化碳,且无三废产生,本发明利用变温吸附法脱除了工业窑炉尾气中的微量硫化物、氮氧化物,净化处理后的尾气中SO₂和NO_x总浓度<1ppm;本发明采用变压吸附法回收二氧化碳,得到的二氧化碳气体纯度高(二氧化碳体积浓度>99%)且回收率高、处理量大;分离精制后的高纯二氧化碳用作碳化过程原料生产电池级碳酸锂,实现了工业窑炉尾气中二氧化碳的资源化利用,对减少“碳减排”、“碳中和”具有

重要意义。

附图说明：

[0026] 图1为实施例1中从工业窑炉尾气中回收二氧化碳并生产碳酸锂的方法的工艺流程图；

[0027] 图2为实施例1中微量硫化物、氮氧化物的吸附净化以及二氧化碳的分离精制的工艺流程图；

[0028] 其中,1-压缩机;2-水气分离罐;3-双塔变温吸附装置;4-四塔变压吸附装置。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0030] 实施例1

[0031] 本实施例中,采用的窑炉尾气为天然气富氧燃烧窑炉尾气,经分析,其水汽含量为4.70~6.78v%, O_2 浓度为13.90~15.10v%, CO_2 浓度为2.51~4.39v%, NO_x 浓度为0.037~0.060v% (500~800ppm), SO_2 浓度为0.014v% (~400ppm),CO浓度为0.02~0.6v%, H_2 浓度为0.01~0.06%,其余为 N_2 。对该工业窑炉尾气中的二氧化碳进行回收,回收的二氧化碳气体用于矿石提锂企业制备高纯电池级碳酸锂,方法如下:

[0032] 如图1-2所示,一种从工业窑炉尾气中回收二氧化碳并生产碳酸锂的方法,包括如下步骤:

[0033] (1) 预处理:

[0034] 将工业窑炉尾气经过旋风除尘器脱除颗粒物后,再采用脱硝脱硫系统进行脱硝处理和脱硫处理,得到预处理后的尾气;

[0035] 所述脱硝脱硫系统包括依次连接的SCR脱硝催化反应器、余热锅炉和喷淋吸收塔,脱硝处理采用的是高温SCR工艺,在SCR脱硝催化反应器内进行,以氨水为还原剂, $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ 为脱硝催化剂,反应温度为300~400°C,尾气中的氮氧化物 NO_x 与氨水反应生产氮气和水,尾气中氮氧化物浓度控制在1-10ppm后,进入余热锅炉换热降温,降至低于300°C以后,进入喷淋吸收塔进行脱硫处理,喷淋吸收塔中自上而下喷淋的碱性石灰石浆液雾滴,尾气与碱性石灰石浆液雾滴逆流接触,尾气中的酸性氧化物 SO_2 以及其他污染物等被吸收,尾气得以充分净化;吸收 SO_2 后的浆液反应生成 $CaSO_3$,通过就地强制氧化、结晶生成 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 。

[0036] 对预处理后的尾气进行成分分析,结果见表1:

[0037] 表1

成分	二氧化硫 (mg/m^3)	氮氧化物 (mg/m^3)	氧 气 (V%)	二氧化碳 (V%)	水 (V%)	氢 气 (V%)
含量	~26ppm	1-10ppm	13-15	2-8	4-7	0.01-0.06

[0039] 可以看出,经过脱硝处理和脱硫处理后,尾气中 NO_x 为1-10 mg/m^3 , $SO_2 < 50mg/m^3$,表

压仅为0.02-0.1kPa。

[0040] (2) 微量硫化物、氮氧化物的吸附净化:

[0041] 将步骤(1)预处理后的尾气经过压缩机加压至0.7MPa,然后进入水气分离罐脱水,控制尾气中水质量浓度 $<50\text{mg}/\text{m}^3$,脱水后的尾气进入双塔变温吸附装置。所述双塔变温吸附装置包括相连接的吸附塔A和吸附塔B,吸附塔A和吸附塔B内均含有吸附剂(碘值为 $>1400\text{mg}/\text{g}$ 的有机胺浸渍活性炭,由国药集团化学试剂有限公司提供),两端用石英砂封装。脱水后的尾气在室温下从上端进入吸附塔A进行微量的 NO_x 和 SO_2 脱除,吸附塔A下端即得到净化尾气,用作后续 CO_2 分离精制原料;吸附塔A吸附饱和后将其升温至 150°C (将尾气切换至吸附塔B吸附),采用 150°C 热氮气、常压吹扫再生5min,吹扫尾气直接进入步骤(1)的脱硝脱硫系统;吸附塔A再生完全后降至室温后进入下一循环进行吸附;吸附塔A 吸附时,再对吸附塔B升温、氮气吹扫,两塔吸附-再生过程交替进行。

[0042] (3) 二氧化碳的分离精制:

[0043] 将净化后的尾气通入四塔变压吸附装置进行二氧化碳的分离,所述四塔变压吸附装置包括4个依次连接的变压吸附塔C、D、E、F,4个变压吸附塔内均装填有吸附剂13X分子筛(采用CN200910183869.3中的实施例1的方法合成),用于吸收净化尾气中的 CO_2 ,吸附器两端装填惰性氧化铝封装;吸附净化后的尾气进入C-F四塔变压吸附装置后,C-F四塔吸附流程是:一个塔处于吸附阶段,另三个分别处于降压、冲洗和升压阶段。以C塔为例,①尾气进入C塔吸附得到高纯 CO_2 (体积浓度 $>99.9\%$),净化后的尾气直接排放;②均压降:C 塔顺向放到D塔;③顺向放压-C塔内的气体顺向放到E塔;④逆向放压:使气体降至最低压力(常压),以使被吸附物质解吸排出一部分;⑤冲洗:利用F塔顺向放压的纯气体逆向冲洗C塔,以达到最终的再生;⑥均压升:用D塔的均压气体使C塔充压⑦充压:用E 塔(正处于吸附)产品气使C塔充到所需的吸附压力。

[0044] 尾气中的 CO_2 吸收结束后,对四个变压吸附塔中的吸附剂进行解吸,得到二氧化碳气体;

[0045] (4) 碳酸锂的制备:

[0046] 将600kg电池级单水氢氧化锂溶于蒸馏水中,配制浓度为80g/L的氢氧化锂溶液,置于反应釜中,搅拌100min后,通过压滤滤去不溶杂质,得到氢氧化锂滤液;将步骤(3)得到的二氧化碳气体通入氢氧化锂滤液中,优选 CO_2 流速为 $3\text{L}/\text{s}$,搅拌速度为70转/分,当溶液中有大量固体出现时,停止通 CO_2 ,升温至 100°C ,保温30分钟后离心分离得到碳酸锂粗品;按照固液比1:3向碳酸锂粗品中加水,搅拌升温至 95°C 后,趁热离心分离,得碳酸锂湿品,上述条件反复1次,将碳酸锂湿品放置于真空箱燥箱中干燥,得到碳酸锂。采用YS/T 546-2021《高纯碳酸锂》中的方法测得碳酸锂的纯度为99.99%。

[0047] 以上所述仅为本发明的优选实施例,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

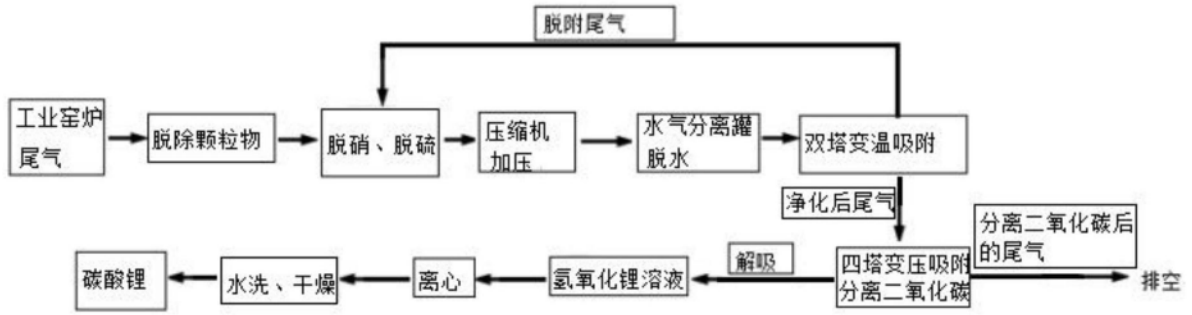


图1

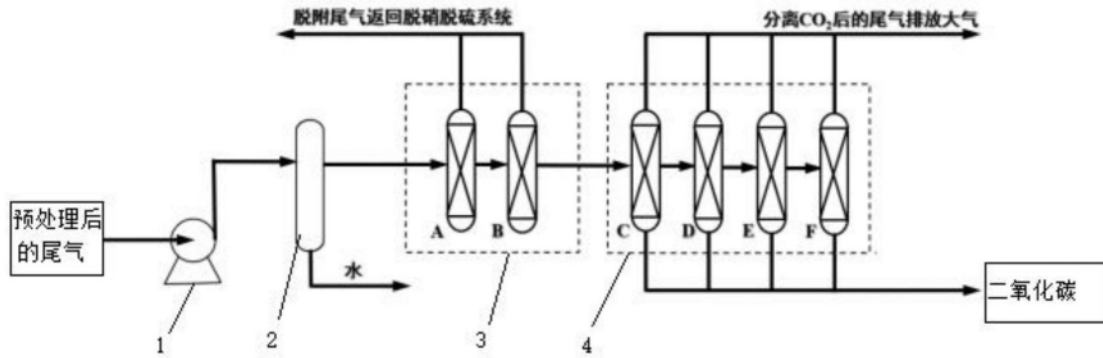


图2