(19) 国家知识产权局



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116445736 A (43) 申请公布日 2023.07.18

(21)申请号 202310441605.3

(22)申请日 2023.04.23

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南 路932号

(72) 发明人 陈伟 周康根 彭长宏 裴占林 雷清源 张国鹏

(74) **专利代理机构** 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

专利代理师 张伟

(51) Int.CI.

C22B 26/12 (2006.01)

C22B 1/08 (2006.01)

C22B 3/04 (2006.01)

C22B 3/44 (2006.01)

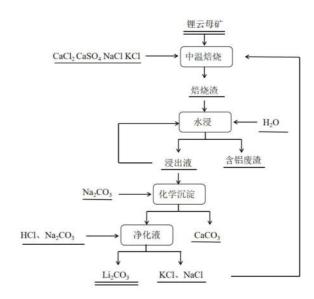
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种利用复合盐焙烧-水浸工艺从锂云母提取锂的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用复合盐焙烧-水浸工 艺从锂云母提取锂的方法,该方法是将锂云母矿 粉和由氯化钙、硫酸钙、氯化钠和氯化钾组成的 复合盐混合进行氯化焙烧,焙烧熟料采用水浸 后,采用碳酸钠沉淀钙离子,得到除钙净化液;除 钙净化液经过pH调整后,先浓缩结晶析出氯化钠 和氯化钾晶体,再在结晶母液中加入碳酸钠沉淀 锂离子,得到碳酸锂沉淀。该方法通过使用特殊 复合盐可以在较低温度下实现锂云母氯化转化 成易溶于水的氯盐,从而实现锂的高效提取并获 得碳酸锂产品,且复合盐可以实现再生和循环使 用,成本低,绿色环保,有利于大规模生产。



- 1.一种利用复合盐焙烧-水浸工艺从锂云母提取锂的方法,其特征在于:包括以下步骤:
- 1)将锂云母矿粉和由氯化钙、硫酸钙、氯化钠和氯化钾组成的复合盐混合进行氯化焙烧,得到焙烧熟料;
 - 2) 将焙烧熟料采用水浸,得到水浸液;
 - 3) 将水浸液采用碳酸钠沉淀钙离子,得到除钙净化液;
- 4) 将除钙净化液经过pH调整后,先浓缩结晶析出氯化钠和氯化钾晶体,再在结晶母液中加入碳酸钠沉淀锂离子,得到碳酸锂沉淀。
- 2.根据权利要求1所述的一种利用复合盐焙烧-水浸工艺从锂云母提取锂的方法,其特征在于:所述复合盐由氯化钙、硫酸钙、氯化钠和氯化钾按照质量比0.8~1:0.8~1:1.8~2:0.8~1组成。
- 3.根据权利要求1或2所述的一种利用复合盐焙烧-水浸工艺从锂云母提取锂的方法, 其特征在于:所述复合盐与锂云母矿粉的质量比为1:0.8~1.5。
- 4.根据权利要求1所述的一种利用复合盐焙烧-水浸工艺从锂云母提取锂的方法,其特征在于:所述氯化焙烧的条件为:温度为880~920℃,时间为35~50min。
- 5.根据权利要求1所述的一种利用复合盐焙烧-水浸工艺从锂云母提取锂的方法,其特征在于:所述水浸的条件为:温度为70~90℃,时间为25~35min,液固比为1~3mL/g。
- 6.根据权利要求1所述的一种利用复合盐焙烧-水浸工艺从锂云母提取锂的方法,其特征在于:所述沉淀去除钙离子的过程中,碳酸钠的用量为锂云母矿中钙离子全部转化为碳酸钙所需碳酸钠理论质量的105%~110%,沉淀时间为2~2.5h。
- 7.根据权利要求1所述的一种利用复合盐焙烧-水浸工艺从锂云母提取锂的方法,其特征在于:所述pH调整至5.5~6.5。
- 8.根据权利要求1所述的一种利用复合盐焙烧-水浸工艺从锂云母提取锂的方法,其特征在于:所述沉淀锂离子的过程中,碳酸钠的用量为锂云母矿中锂离子全部转化为碳酸锂所需碳酸钠理论质量的105%~120%,沉淀时间为0.5~1h。

一种利用复合盐焙烧-水浸工艺从锂云母提取锂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从锂云母提取锂的方法,具体涉及一种利用复合盐焙烧-水浸工艺从锂云母提取锂的方法,属于冶金领域。

背景技术

[0002] 锂位于碱金属之首,是最轻的金属。锂在原子能工业中有重要用途。锂常用于原子反应堆、制轻合金及电池等。金属锂可以通过各种途径进入人体体内从而被器官组织吸收导致锂中毒,这会引起中枢神经系统中毒和肾脏衰竭。作为一种新型能源与战略资源,锂被誉为"推动世界进步的能源金属",也是目前已知最轻的金属,锂由于其优秀的电化学性能被广泛应用于各个领域。

[0003] 碳酸锂作为大部分锂产品的上游产品,因其用途广泛,更因它在储能设备中突出优势,已被上升为国家战略物资,被广泛应用于玻璃、陶瓷、冶金、化工、电子、医药、电池等行业。碳酸锂的原料一般包括锂辉石,盐湖卤水及海水。

[0004] 从全球锂资源储量分布来看,我国已查明的锂资源储量不算丰富,仅排在全球第七位,全球占比不足10%。江西宜春锂云母矿产资源十分丰富,锂云母矿的综合利用对于缓解国内锂资源短缺至关重要,同时还可以得到钾、钠碱金属等副产品,提高矿产资源的综合利用水平。中国盐湖卤水中锂资源丰富,但由于Mg/Li比高,开发难度大,尚未得到有效开发,工业化应用的需要尚未得到满足。锂辉石依赖于进口,价格不稳定。江西宜春锂云母矿产资源十分丰富,锂云母矿的综合利用对于缓解国内锂资源短缺至关重要,同时还可以得到钾、钠碱金属等副产品,提高矿产资源的综合利用水平。

[0005] 锂云母提锂主要包括:石灰石、硫酸法、硫酸盐焙烧法、石灰压煮法和氯化焙烧法等。其中,氯化焙烧法主要分为高温焙烧和中温焙烧两种。在低于碱金属氯化物沸点的温度下焙烧,然后水浸工艺出得到含碱金属氯化物的溶液。氯化焙烧具有锂浸出率高,焙烧时间短,浸出后杂质元素含量低并且废渣量小等优点,而且当氯化剂中含有氯化钙时,可使锂云母矿中的氟固化成CaF₂,减少有害气体处理量。中国专利(公开号CN 101775505 B)公开了一种从锂云母矿中提取锂的方法,该方法是通过氯化焙烧挥发回收包括氯化锂、氯化钾、氯化钠、氯化铷和氯化铯在内烟尘,再采用碳酸钠和(或)碳酸钾溶液浸出,得到碳酸锂沉淀,该方法所需焙烧温度较高,灰砂效率低,且后续碳酸钠和碳酸钾处理增加操作流程。中国专利(公开号CN 111910088 A)公开了一种氯化焙烧法提取锂云母中锂的工艺方法,其采用了由氯化钠、氯化钙、氯化铝、氯化铁组成的复合氯盐对锂云母进行氯化焙烧,氯化焙烧的温度为750~850℃,焙烧时间为0.6~3h,锂提取效率高,可以达到98.6%,但是其复合氯盐难以实现循环利用,成本高,并且焙烧过程可能引进铁杂质元素,增大后续工作。

发明内容

[0006] 针对现有技术中存在的不足和缺陷,本发明的目的是在于提供一种利用复合盐焙烧-水浸工艺从锂云母提取锂的方法,该方法通过使用特殊复合盐可以在较低温度下实现

锂云母氯化转化成易溶于水的氯盐,从而实现锂的高效提取并获得碳酸锂产品,且复合盐可以实现再生和循环使用,成本低,绿色环保,有利于大规模生产。

[0007] 为了实现上述技术目的,本发明提供了一种利用复合盐焙烧-水浸工艺从锂云母提取锂的方法,该方法包括以下步骤:

[0008] 1)将锂云母矿粉和由氯化钙、硫酸钙、氯化钠和氯化钾组成的复合盐混合进行氯化焙烧,得到焙烧熟料;

[0009] 2)将焙烧熟料采用水浸,得到水浸液;

[0010] 3) 将水浸液采用碳酸钠沉淀钙离子,得到除钙净化液:

[0011] 4) 将除钙净化液经过pH调整后,先浓缩结晶析出氯化钠和氯化钾晶体,再在结晶母液中加入碳酸钠沉淀锂离子,得到碳酸锂沉淀。

[0012] 本发明技术方案对锂云母的焙烧过程采用了由氯化钙、硫酸钙、氯化钠和氯化钾组成的复合盐,相对单一的氯盐,复合盐的熔点要更低,且氯化钙-硫酸钙-氯化钠-氯化钾形成的熔融体系流动性很好,能够更好地与锂云母矿表层接触反应,从而大大地提高锂云母的转化效率,有利于提高锂的提取效率。复合盐中部分氯盐参与锂云母反应,而其余氯盐则起着助熔剂的作用,且在高温环境中熔融态的锂云母矿也易与硫酸钙发生反应,从而将锂、钾、硅等元素置换出来生成对应的硫酸盐。

[0013] 本发明技术方案通过浓缩和结晶能够实现复合盐中氯化钠和氯化钾再生和闭路循环,可以降低锂回收的成本,生产过程中残渣的循环利用也降低了企业的环保压力。

[0014] 作为一个优选的方案,所述复合盐由氯化钙、硫酸钙、氯化钠和氯化钾按照质量比 0.8~1:0.8~1:1.8~2:0.8~1组成。氯化钠作为主要成分,其占比比较高,一部分氯化钠可以与锂云母矿发生反应,另一部分氯化钠的起到助熔作用。硫酸钙与锂云母矿在高温下反应,可与其中锂离子发生置换反应将锂离子置换出来,增加锂离子浸出率,而采用氯化钾主要替代部分氯化钙使用,氯化钙难以循环利用,而氯化钾可以实现再生循环,从而可以有效节约成本。此外,氯化钙、硫酸钙、氯化钠和氯化钾在优选的比例范围内可以形成熔点低、流动性好的熔融体系,有利于促进高温固相反应。

[0015] 作为一个优选的方案,所述复合盐与锂云母矿粉的质量比为1:0.8~1.5。复合盐相对锂云母矿粉的质量减少,会导致锂云母转化不充分,使得锂的浸出率降低,但是复合盐相对锂云母矿粉的质量过高,在焙烧过程中复合盐对锂云母颗粒形成包裹,也会造成锂的浸出率降低。所述复合盐与锂云母矿粉的质量比进一步优选为1:0.9~1.1。

[0016] 作为一个优选的方案,所述氯化焙烧的条件为:温度为880~920℃,时间为35~50min。焙烧温度过低和焙烧时间太短会导致复合盐与锂云母矿反应不完全,锂云母结构未完全被破坏,锂不能完全释放出来,从而导致锂的浸出率变低;焙烧温度过高和焙烧时间太长,在高温条件下碱金属锂易挥发而造成损失。温度进一步优选为880~900℃。时间进一步优选为40~45min。

[0017] 作为一个优选的方案,所述水浸的条件为:温度为 $70\sim90^{\circ}$ 、时间为 $25\sim35$ min,液固比为 $1\sim3$ mL/g。温度进一步优选为 $80\sim85^{\circ}$ 。时间进一步优选为 $30\sim35$ min,液固比(水与焙烧渣体积质量比)进一步优选为 $1.5\sim2$ L:1kg。

[0018] 作为一个优选的方案,所述沉淀钙离子的过程中,碳酸钠的用量为锂云母矿中钙离子全部转化为碳酸钙所需碳酸钠理论质量的105%~110%,沉淀时间为2~2.5h。沉淀钙

离子的过程中不适宜采用硫酸钠,主要是基于水浸液中钙离子浓度不高,而硫酸钙微溶于水,如果采用硫酸钠则需要消耗大量的硫酸钠才能除去钙离子,从而会引入过多的钠离子,而碳酸钙的溶解度相对硫酸钙更低,水浸液将采用碳酸钠沉淀除钙,利于得到更加纯净的除钙后液。

[0019] 作为一个优选的方案,所述pH调整至5.5~6.5;最优选的pH调整至6。碳酸锂的溶解度随着温度升高而降低,加热浓缩过程中会使得体系温度升高,当体系中存在碳酸根时,会导致锂与碳酸根反应生成碳酸锂析出,造成锂的损失。当体系pH降低到6左右时,体系中的碳酸根可全部转化为碳酸,继而转化为水和二氧化碳,有利于减少锂的损失。

[0020] 作为一个优选的方案,所述沉淀锂离子的过程中,碳酸钠的用量为锂云母矿中锂离子全部转化为碳酸锂所需碳酸钠理论质量的105%~120%,沉淀时间为30~60min。碳酸钠的用量进一步优选为锂云母矿中锂离子全部转化为碳酸锂所需碳酸钠理论质量的105%~110%。

[0021] 本发明提供的利用复合盐焙烧-水浸工艺从锂云母提取锂的方法包括以下具体步骤:

[0022] (1)将锂云母矿粉和复合盐以质量比为0.8~1.5:1充分研磨混合均匀;其中,复合盐由氯化钙、硫酸钙、氯化钠和氯化钾按照质量比0.8~1:0.8~1:1.8~2:0.8~1组成。

[0023] (2) 将步骤 (1) 混合均匀的矿粉进行氯化焙烧,氯化焙烧温度为880~920 \mathbb{C} ,时间为35~50min,得到熟料;

[0024] (3) 将步骤 (2) 中得到的熟料用水浸出,温度为 $70\sim90$ °C,时间为 $25\sim35$ min,液固比为 $1\sim3$ mL/g,过滤得到水浸液;

[0025] (4) 将步骤(3) 中得到的水浸液中加入碳酸钠,碳酸钠的用量为锂云母矿中钙离子全部转化为碳酸钙所需碳酸钠理论质量的 $105\%\sim110\%$,反应 $2\sim2.5h$ 后,搅拌过滤,得到滤渣(碳酸钙) 和净化液(含锂、钠、钾等的溶液)。

[0026] (5)将步骤(4)中得到的净化液调pH至5.5~6.5,利用炉内余热加热浓缩净化液至 1/4~1/8,浓缩析出氯化钠和氯化钾固体颗粒,抽滤固液分离,得到浓缩液,可显著提高焙烧炉炉气的余热利用率。同时加入碳酸钠搅拌0.5~1h,并控制碳酸钠的质量大于锂云母矿中的钙转换为碳酸锂所需理论量的105~120%,过滤得到滤渣碳酸锂。过滤记录滤液体积测量锂浓度,求出质量与净化液中锂的初始质量对比求出碳酸锂的合成率,称量滤饼湿重记录质量,置于烘箱中烘干至无游离水状态,再次烘干后滤饼的质量,对比碳酸锂含水率。

[0027] 与现有技术相比,本发明技术方案的优点在于:

[0028] 1、本发明技术方案选择由氯化钙、硫酸钙、氯化钠与氯化钾组成的复合盐,可降低整个体系的熔点,增加了盐矿利用率,焙烧时所需的温度更低,能源消耗更少,同时氯化钙-硫酸钙-氯化钠-氯化钾形成的熔融体系流动性很好,能够更好地与锂云母矿表层接触反应,从而大大地提高锂云母的转化效率,有利于提高锂的提取效率。

[0029] 2、本发明技术方案氯化焙烧后可以利用水浸出,锂云母矿中的铝并未浸出,减少了后续除杂,可大大减少碳酸锂的分离纯化步骤。

[0030] 3、本发明技术方案水浸液选用碳酸钠沉淀分离,避免了新杂质的引入,净化负荷低。

[0031] 4、本发明选用的复合盐为氯化钙、硫酸钙、氯化钠和氯化钾,焙烧后渣量小,锂浸

出率可达96%以上。

[0032] 5、本发明技术方案中各步骤相互配合,十分连贯,从锂云母中提锂制备碳酸锂的过程绿色环保节能、能耗低、成本低、提取率高,具有广泛的工业应用前景。

附图说明

[0033] 为了更清楚的说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单的介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0034] 图1为本发明实施例的工艺流程示意图。

[0035] 图2为实施例4不同焙烧温度下锂的浸出率。

[0036] 图3为实施例5不同焙烧时间下锂的浸出率。

具体实施方式

[0037] 为了便于理解本发明,下面将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

[0038] 除非另有他意,下文中所使用的所有专业术语,与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0039] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0040] 实施例1

[0041] (1) 将Li₂0含量为5.0%的锂云母矿(K(Li,Al)₄0₁₀(F,OH)₂) 主要成分为锂、铝、硅和钾的氧化物,与氯化钙、硫酸钙、氯化钠与氯化钾按质量比5:1:1:2:1粉磨混合均匀;

[0042] (2) 将步骤(1) 中得到的物料在900℃下进行焙烧40min;

[0043] (3)将步骤(2)所得到的熟料直接用水浸,过滤得到水浸液,控制水浸温度85℃,水浸时间0.5h,液固比2:1,浸出渣洗涤后废弃;锂的浸出率可达96.8%,铝几乎未浸出。

[0044] (4) 将步骤(3) 中得到的水浸液加入碳酸钠搅拌浸出30min,并控制碳酸钠的质量大于锂云母矿中的钙转换为碳酸钙所需理论量的110%,过滤得到含有锂、钠、钾等的净化液与碳酸钙滤渣,收集滤渣得到碳酸钙;

[0045] (5) 将步骤(4) 得到的净化液调pH至6,利用炉内余热加热浓缩1L净化液至149m1,浓缩析出氯化钠和氯化钾固体颗粒,抽滤固液分离,得到锂浓度为10.56g/L的浓缩液。同时加入碳酸钠搅拌浸出1h,并控制碳酸钠的质量大于锂云母矿中的锂转换为碳酸锂所需理论量的110%,过滤得到滤渣碳酸锂。过滤记录滤液体积测量锂浓度,求出质量与净化液中锂的初始质量对比求出碳酸锂的合成率,称量滤饼湿重记录质量,置于烘箱中烘干至无游离水状态,再次烘干后滤饼的质量,对比碳酸锂含水率。

[0046] 经测定本实施例中锂回收率为96.01%。

[0047] 对比实施例1

[0048] 与实施例1的唯一区别在于:步骤(1)不同,锂云母矿与氯化钙、氯化钠、氯化钾按

质量比4:1:2:1粉磨混合均匀;其他步骤和条件参照实施例1。

[0049] 经测定本实施例中锂回收率为91.96%。该对比实施例可以看出复合盐中没有添加硫酸钙时,效果变差,说明硫酸钙对破坏的锂云母结构和锂离子浸出有促进作用。

[0050] 对比实施例2

[0051] 与实施例1的唯一区别在于:步骤(1)不同,锂云母矿与氯化钙、硫酸钙、氯化钾按质量比3:1:1:1粉磨混合均匀,其他步骤和条件参照实施例1

[0052] 经测定本实施例中锂回收率为90.90%。该对比实施例可以看出复合盐中没有添加氯化钠时,效果变差,可能是缺少氯化钠的复合盐对锂云母矿的结构破坏不完全,导致锂离子浸出率降低。

[0053] 实施例2

[0054] 与实施例1的唯一区别在于:步骤(1)不同,锂云母矿与氯化钙、硫酸钙、氯化钠按质量比7.5:1:1:2:1粉磨混合均匀。

[0055] 经测定本实施例中在不同焙烧温度下锂回收率为93.27%。主要是基于复合盐相对锂云母矿的比例较低,导致锂云母矿被破坏不完全,锂未被完全解析出来,锂的浸出率相对有所降低。

[0056] 实施例3

[0057] 与实施例1的唯一区别在于:步骤(1)不同,锂云母矿与氯化钙、硫酸钙、氯化钠按质量比4:1:1:2:1粉磨混合均匀。

[0058] 经测定本实施例中在不同焙烧温度下锂回收率为92.07%。主要是基于复合盐相对锂云母矿的比例过高,熔融态的复合盐会对锂云母矿进行包裹,使得部分锂云母矿反应不完全,锂未被完全解析出来,锂的浸出率降低。

[0059] 实施例4

[0060] (1) 将 Li_2 0含量为5.0%的锂云母矿($K(Li_1,A1)_4$ 0₁₀(F_1,OH)₂) 主要成分为锂、铝、硅和钾的氧化物,与氯化钙、硫酸钙、氯化钠与氯化钾按质量比5:1:1:2:1粉磨混合均匀;

[0061] (2) 将步骤 (1) 中得到的物料分别在840℃、860℃、880℃、900℃和920℃下进行焙烧45min;

[0062] (3) 将步骤(2) 所得到的熟料直接用水浸,过滤得到水浸液,控制水浸温度85 $^{\circ}$,水浸时间0.5h,液固比2:1,浸出渣洗涤后废弃;

[0063] (4) 将步骤(3) 中得到的水浸液加入碳酸钠搅拌浸出2.5h,并控制碳酸钠的质量大于锂云母矿中的钙转换为碳酸钙所需理论量的110%,过滤得到含有锂、钠、钾等的净化液与碳酸钙滤渣,收集滤渣得到碳酸钙;

[0064] (5) 将步骤(4) 得到的净化液调pH至6,利用炉内余热加热浓缩1L净化液至149m1,浓缩析出氯化钠和氯化钾固体颗粒,抽滤固液分离,得到浓缩液。同时加入碳酸钠搅拌浸出1h,并控制碳酸钠的质量大于锂云母矿中的锂转换为碳酸锂所需理论量的110%,过滤得到滤渣碳酸锂。过滤记录滤液体积测量锂浓度,求出质量与净化液中锂的初始质量对比求出碳酸锂的合成率,称量滤饼湿重记录质量,置于烘箱中烘干至无游离水状态,再次烘干后滤饼的质量,对比碳酸锂含水率。

[0065] 经测定本实施例中在不同焙烧温度下锂回收率分别为86.45%、89.73%、92.45%、96.01%和93.68%。可以看出,在焙烧温度在840℃~920℃范围内,随着焙烧温度

的增加,越有利于锂云母结构破坏,提高锂回收率,但是温度进一步提高,锂的挥发损失也会增加。

[0066] 实施例5

[0067] (1) 将Li₂0含量为5.0%的锂云母矿与氯化钙、硫酸钙、氯化钠与氯化钾按质量比 5:1:1:2:1粉磨混合均匀;

[0068] (2) 将步骤(1) 中得到的物料在900℃下分别进行焙烧30min、35min、40min、45min和50min;

[0069] (3) 将步骤(2) 所得到的熟料直接用水浸,过滤得到水浸液,控制水浸温度85 $^{\circ}$,水浸时间0.5h,液固比2:1,浸出渣洗涤后废弃;

[0070] (4) 将步骤(3) 中得到的水浸液加入碳酸钠搅拌浸出2.5h,并控制碳酸钠的质量大于锂云母矿中的钙转换为碳酸钙所需理论量的110%,过滤得到含有锂、钠、钾等的净化液与碳酸钙滤渣,收集滤渣得到碳酸钙;

[0071] (5) 将步骤(4) 得到的净化液调pH至6,利用炉内余热加热浓缩1L净化液至149m1,浓缩析出氯化钠和氯化钾固体颗粒,抽滤固液分离,得到浓缩液。同时加入碳酸钠搅拌浸出1h,并控制碳酸钠的质量大于锂云母矿中的锂转换为碳酸锂所需理论量的110%,过滤得到滤渣碳酸锂。过滤记录滤液体积测量锂浓度,求出质量与净化液中锂的初始质量对比求出碳酸锂的合成率,称量滤饼湿重记录质量,置于烘箱中烘干至无游离水状态,再次烘干后滤饼的质量,对比碳酸锂含水率。

[0072] 经测定本实施例中锂回收率大87.69%、93.15%、95.77%、94.27%和90.93%。可以看出,在一定的焙烧温度下,随着焙烧时间的增加,越有利于锂云母结构破坏,提高锂回收率,但是时间进一步增加,锂的挥发损失也会增加。

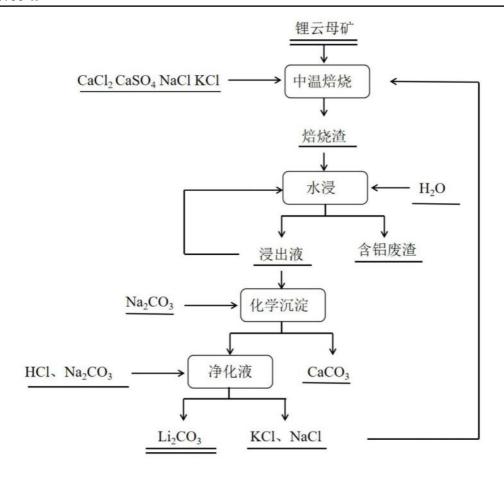


图1

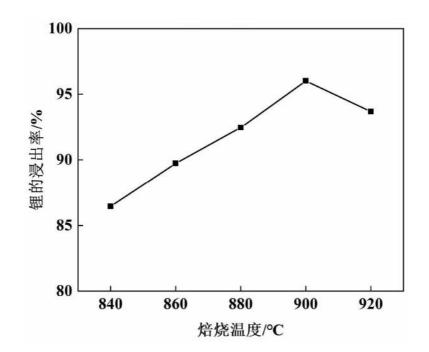


图2

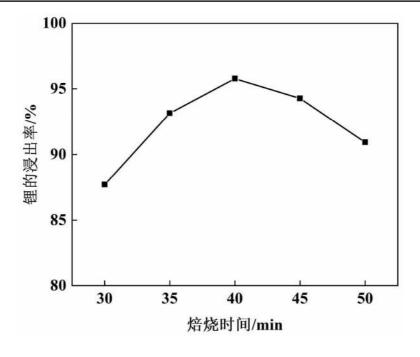


图3