(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113104868 A
(43)申请公布日 2021.07.13

(21)申请号 202110372601.5

(22)申请日 2021.04.07

(71)申请人 重庆天海电池材料有限公司
地址 404300 重庆市忠县复兴镇水坪工业园

(72)发明人 范钦芳 刘建林 李放来

(74)专利代理机构 重庆宏知亿知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 50260
代理人 余义丽

(51)Int.Cl.
C01D 15/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法

(57)摘要

本发明的目的是提供一种低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法，该方法包括破碎、预热、烧结、冷却筛分、混酸、焙烧、熟化、浸除、过滤、除杂、含量检测、碳酸钠饱和溶液和硫酸锂反应、热过滤、搅洗、过滤淋洗、烘干，得到电池级碳酸锂。本发明其工艺简单，能将低品位或风化锂辉石原矿得到充分利用，实现变废为宝，具有极大的经济效益和环保效益。

CN 113104868 A

1.一种低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法，其特征在于，所述低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法，包括以下步骤：

S1，破碎，将低品位或风化锂辉石原矿破碎至直径小于5厘米的块状；

S2，预热，对S1破碎后的块状矿石进行预热，使其温度达到200-500℃；

S3，烧结，将步骤S2预热后块状矿石转至烧结炉，升温至1000-1100℃，烧结0.5h；

S4，冷却筛分，将步骤S3烧结后的粉料经自然冷却至常温，然后筛分，细度在100目以上的粉料即为矿选出的锂精矿石粉；

S5，混酸，将步骤S4得到的锂精矿石粉和98％硫酸按质量比1:0.22-0.24混合，在双螺旋混料器中混合均均；

S6，焙烧，将步骤S5的混合物料转至酸化焙烧窑，在280-300℃焙烧1h；

S7，熟化，将步骤S6焙烧后的物料堆存12h，进行熟化；

S8，浸除，将步骤S7熟化后的物料加水调浆，用碳酸钙调PH值至5.5-6；再用氢氧化钙调PH值至7.5-8；

S9，过滤，将步骤S8所得混合物过滤，滤液为硫酸锂；

S10，除杂，将步骤S9所得的滤液通过精密过滤器进一步过滤，除杂；

S11，含量检测，将步骤S10所得的滤液检测硫酸锂含量；

S12，碳酸钠饱和溶液和硫酸锂反应，根据步骤S11检测的硫酸锂含量，按Li:CO_3^{2-}摩尔比为2:1.1，配置碳酸钠饱和溶液，将碳酸钠饱和溶液过滤后，升温至95-100℃，将步骤S10所得的硫酸锂匀速加入碳酸钠饱和溶液中，搅拌均匀；

S13，热过滤，将步骤S12所得混合物进行热过滤，得到固体碳酸锂粗品和液体硫酸钠；

S14，搅洗，将步骤S13所得的固体碳酸锂粗品在高温下搅洗；

S15，过滤淋洗，将步骤S14所得的混合物热过滤后用热水淋洗；

S16，烘干，将步骤S14淋洗后的物质在200℃，烘干2-3h，得到电池级碳酸锂。

2.根据权利要求1所述低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法，其特征在于，所述步骤S1中低品位或风化锂辉石的氧化锂含量为1.0％。

3.根据权利要求1所述低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法，其特征在于，所述步骤S4中锂精矿石粉的氧化锂含量达到4.0-4.8％；氧化锂收率达到85％以上。

4.根据权利要求1所述低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法，其特征在于，所述步骤S5中双螺旋混料器的搅拌速率为80-120转/min，混合时间为20-30min。

5.根据权利要求1所述低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法，其特征在于，所述步骤S8中调浆后的固液质量比为30％-40％。

6.根据权利要求1所述低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法，其特征在于，所述步骤S12的搅拌速率为100-200转/min，搅拌时间为0.5h。

7.根据权利要求1至6中任一项所述低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法，其特征在于，所述步骤S14的搅洗温度为95-100℃，搅拌速率为100-130转/min，搅拌时间为0.5h。

一种低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法

技术领域

[0001] 本发明属于矿物加工技术领域，特别涉及一种低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法。

背景技术

[0002] 锂及锂化物具有独特优良的物理性质和化学性质，广泛应用于高能电池、合成橡胶、合金、空调、医药和焊接等领域，因此锂及锂化物已逐渐成为新兴的战略资源。对于含锂矿石，由于含锂矿物的多样性造成矿石性质的差异较大和锂含量的不同，同时又由于含锂矿石在形成过程中反应复杂，产物多样化，这些都成为锂矿石分选工艺复杂的重要原因。

[0003] 低品位锂辉石(又称腐锂辉石)往往是锂辉石蚀变的产物，Li_2O含量较低，选择性差，这些因素使本就难于富集、回收的锂元素选别回收情况更加不利。现有锂辉石原矿选矿方法主要是浮选法，但该方法环保压力大，对锂辉石原矿的品位要求高，Li_2O含量低于1.0%以下的低品位矿只能丢弃。

[0004] 风化锂辉石经风化淋滤，松散脆软，传统选矿法不易选出，其处理困难。

[0005] 如何将低品位或风化锂辉石合理应用，提高其经济价值，实现变废为宝，是当前亟待解决的技术问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法，其工艺简单，能将低品位或风化锂辉石原矿得到充分利用，实现变废为宝，具有极大的经济效益和环保效益。

[0007] 本发明的目的是通过这样的技术方案实现的，一种低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法，包括以下步骤：

[0008] S1，破碎，将低品位或风化锂辉石原矿破碎至直径小于5厘米的块状；

[0009] S2，预热，对S1破碎后的块状矿石进行预热，使其温度达到200-500℃；

[0010] S3，烧结，将步骤S2预热后块状矿石转至烧结炉，升温至1000-1100℃，烧结0.5h；

[0011] S4，冷却筛分，将步骤S3烧结后的粉料经自然冷却至常温，然后筛分，细度在100目以上的粉料即为矿选出的锂精矿石粉；

[0012] S5，混酸，将步骤S4得到的锂精矿石粉和98%硫酸按质量比1:0.22-0.24混合，在双螺旋混料器中混合均均；

[0013] S6，焙烧，将步骤S5的混合物料转至酸化焙烧窑，在280-300℃焙烧1h；

[0014] S7，熟化，将步骤S6焙烧后的物料堆存12h，进行熟化；

[0015] S8，浸除，将步骤S7熟化后的物料加水调浆，用碳酸钙调PH值至5.5-6；再用氢氧化钙调PH值至7.5-8；

[0016] S9，过滤，将步骤S8所得混合物过滤，滤液为硫酸锂；

[0017] S10，除杂，将步骤S9所得的滤液通过精密过滤器进一步过滤，除杂；

[0018] S11,含量检测,将步骤S10所得的滤液检测硫酸锂含量;

[0019] S12,碳酸钠饱和溶液和硫酸锂反应,根据步骤S11检测的硫酸锂含量,按Li:CO_3^{2-}摩尔比为2:1.1,配置碳酸钠饱和溶液,将碳酸钠饱和溶液过滤后,升温至95-100℃,将步骤S10所得的硫酸锂匀速加入碳酸钠饱和溶液中,搅拌均匀;

[0020] S13,热过滤,将步骤S12所得混合物进行热过滤,得到固体碳酸锂粗品和液体硫酸钠;

[0021] S14,搅洗,将步骤S13所得的固体碳酸锂粗品在高温下搅洗;

[0022] S15,过滤淋洗,将步骤S14所得的混合物热过滤后用热水淋洗;

[0023] S16,烘干,将步骤S14淋洗后的物质在200℃,烘干2-3h,得到电池级碳酸锂。

[0024] 进一步地,所述步骤S1中低品位或风化锂辉石的氧化锂含量为1.0%。

[0025] 进一步地,所述步骤S4中锂精矿石粉的氧化锂含量达到4.0-4.8%;氧化锂收率达到85%以上。

[0026] 进一步地,所述步骤S5中双螺旋混料器的搅拌速率为80-120转/min,混合时间为20-30min。

[0027] 进一步地,所述步骤S8中调浆后的固液质量比为30%-40%。

[0028] 进一步地,所述步骤S12的搅拌速率为100-200转/min,搅拌时间为0.5h。

[0029] 进一步地,所述步骤S14的搅洗温度为95-100℃,搅拌速率为100-130转/min,搅拌时间为0.5h。

[0030] 本发明的低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法,其工艺简单,能将低品位或风化锂辉石原矿得到充分利用,实现变废为宝,具有极大的经济效益和环保效益。

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明。

[0032] 实施例1

[0033] 一种低品位锂辉石制备电池级碳酸锂的方法,包括以下步骤:

[0034] S1,破碎,将1000kg氧化锂含量为1.0%的低品位锂辉石原矿破碎至直径小于5厘米的块状;

[0035] S2,预热,吹热风对S1破碎后的块状矿石进行预热,使其温度达到300℃;

[0036] S3,烧结,将步骤S2预热后块状矿石转至烧结炉,升温至1050℃,烧结50min;

[0037] S4,冷却筛分,将步骤S3烧结后的粉料经自然冷却至常温,然后筛分,细度在100目以上的粉料即为矿选出的锂精矿石粉;所述锂精矿石粉的氧化锂含量为4.0%;

[0038] S5,混酸,将步骤S4得到的锂精矿石粉和98%硫酸按质量比1:0.22混合,在双螺旋混料器中混合均均,双螺旋混料器的搅拌速率为80转/min,混合时间为30min;

[0039] S6,焙烧,将步骤S5的混合物料转至酸化焙烧窑,在280℃焙烧1h;

[0040] S7,熟化,将步骤S6焙烧后的物料堆存12h,进行熟化;

[0041] S8,浸除,将步骤S7熟化后的物料加水调浆,调浆后的固液质量比为30%,用碳酸钙调PH值至5.5;再用氢氧化钙调PH值至7.5;

[0042] S9,过滤,将步骤S8所得混合物过滤,滤液为硫酸锂;

[0043] S10,除杂,将步骤S9所得的滤液通过精密过滤器进一步过滤,除杂;

[0044] S11,含量检测,将步骤S10所得的滤液检测硫酸锂含量;

[0045] S12,根据步骤S11检测的硫酸锂含量,按Li:CO_3^{2-}摩尔比为2:1.1,配置碳酸钠饱和溶液,将碳酸钠饱和溶液过滤后,升温至95℃,将步骤S10所得的硫酸锂均均加入碳酸钠饱和溶液中,搅拌均匀,搅拌速率为100转/min,搅拌时间为0.5h;

[0046] S13,热过滤,将步骤S12所得混合物进行热过滤,得到固体碳酸锂粗品和液体硫酸钠;

[0047] S14,搅洗,将步骤S13所得的固体碳酸锂粗品在高温下搅洗,所述搅洗温度为95℃,搅拌速率为100转/min,搅拌时间为0.5h;

[0048] S15,过滤淋洗,将步骤S14所得的混合物热过滤后用热水淋洗;

[0049] S16,烘干,将步骤S14淋洗后的物质在200℃,烘干2h,得到电池级碳酸锂20.01kg。

[0050] 实施例2

[0051] 一种风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法,包括以下步骤:

[0052] S1,破碎,将1000kg氧化锂含量为1.0%的风化锂辉石原矿破碎至直径小于5厘米的块状;

[0053] S2,预热,吹热风对S1破碎后的块状矿石进行预热,使其温度达到200℃;

[0054] S3,烧结,将步骤S2预热后块状矿石转至烧结炉,升温至1100℃,烧结0.5h;

[0055] S4,冷却筛分,将步骤S3烧结后的粉料经自然冷却至常温,然后筛分,细度在100目以上的粉料即为矿选出的锂精矿石粉;所述锂精矿石粉的氧化锂含量为4.4%;

[0056] S5,混酸,将步骤S4得到的锂精矿石粉和98%硫酸按质量比1:0.24混合,在双螺旋混料器中混合均均,双螺旋混料器的搅拌速率为120转/min,混合时间为20min;

[0057] S6,焙烧,将步骤S5的混合物料转至酸化焙烧窑,在300℃焙烧1h;

[0058] S7,熟化,将步骤S6焙烧后的物料堆存12h,进行熟化;

[0059] S8,浸除,将步骤S7熟化后的物料加水调浆,调浆后的固液质量比为35%,用碳酸钙调PH值至6;再用氢氧化钙调PH值至8;

[0060] S9,过滤,将步骤S8所得混合物过滤,滤液为硫酸锂;

[0061] S10,除杂,将步骤S9所得的滤液通过精密过滤器进一步过滤,除杂;

[0062] S11,含量检测,将步骤S10所得的滤液检测硫酸锂含量;

[0063] S12,根据步骤S11检测的硫酸锂含量,按Li:CO_3^{2-}摩尔比为2:1.1,配置碳酸钠饱和溶液,将碳酸钠饱和溶液过滤后,升温至100℃,将步骤S10所得的硫酸锂均均加入碳酸钠饱和溶液中,搅拌均匀,搅拌速率为200转/min,搅拌时间为0.5h;

[0064] S13,热过滤,将步骤S12所得混合物进行热过滤,得到固体碳酸锂粗品和液体硫酸钠;

[0065] S14,搅洗,将步骤S13所得的固体碳酸锂粗品在高温下搅洗,搅洗温度为100℃,搅拌速率为130转/min,搅拌时间为0.5h;

[0066] S15,过滤淋洗,将步骤S14所得的混合物热过滤后用热水淋洗;

[0067] S16,烘干,将步骤S14淋洗后的物质在200℃,烘干3h,得到电池级碳酸锂19.98kg。

[0068] 实施例3

[0069] 一种低品位锂辉石制备电池级碳酸锂的方法,包括以下步骤:

[0070] S1,破碎,将1000kg氧化锂含量为0.98%的低品位锂辉石原矿破碎至直径小于5厘

米的块状；

[0071] S2，预热，吹热风对S1破碎后的块状矿石进行预热，使其温度达到400℃；

[0072] S3，烧结，将步骤S2预热后块状矿石转至烧结炉，升温至1050℃，烧结0.5h；

[0073] S4，冷却筛分，将步骤S3烧结后的粉料经自然冷却至常温，然后筛分，细度在100目以上的粉料即为矿选出的锂精矿石粉；所述锂精矿石粉的氧化锂含量为4.6％；

[0074] S5，混酸，将步骤S4得到的锂精矿石粉和98％硫酸按质量比1:0.23混合，在双螺旋混料器中混合均均，双螺旋混料器的搅拌速率为110转/min，混合时间为25min；

[0075] S6，焙烧，将步骤S5的混合物料转至酸化焙烧窑，在290℃焙烧1h；

[0076] S7，熟化，将步骤S6焙烧后的物料堆存12h，进行熟化；

[0077] S8，浸除，将步骤S7熟化后的物料加水调浆，调浆后的固液质量比为40％，用碳酸钙调PH值至5.6；再用氢氧化钙调PH值至7.8；

[0078] S9，过滤，将步骤S8所得混合物过滤，滤液为硫酸锂；

[0079] S10，除杂，将步骤S9所得的滤液通过精密过滤器进一步过滤，除杂；

[0080] S11，含量检测，将步骤S10所得的滤液检测硫酸锂含量；

[0081] S12，根据步骤S11检测的硫酸锂含量，按Li:CO_3^{2-}摩尔比为2:1.1，配置碳酸钠饱和溶液，将碳酸钠饱和溶液过滤后，升温至98℃，将步骤S10所得的硫酸锂均均加入碳酸钠饱和溶液中，搅拌均匀，搅拌速率为150转/min，搅拌时间为0.5h；

[0082] S13，热过滤，将步骤S12所得混合物进行热过滤，得到固体碳酸锂粗品和液体硫酸钠；

[0083] S14，淋洗，将步骤S13所得的固体碳酸锂粗品在高温下搅洗，搅洗温度为100℃，搅拌速率为110转/min，搅拌时间为0.5h；

[0084] S15，过滤淋洗，将步骤S14所得的混合物热过滤后用热水淋洗；

[0085] S16，烘干，将步骤S14淋洗后的物质在200℃，烘干2.5h，得到电池级碳酸锂19.04kg。

[0086] 实施例4

[0087] 一种风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法，包括以下步骤：

[0088] S1，破碎，将1000kg氧化锂含量为0.95％的风化锂辉石原矿破碎至直径小于5厘米的块状；

[0089] S2，预热，吹热风对S1破碎后的块状矿石进行预热，使其温度达到500℃；

[0090] S3，烧结，将步骤S2预热后块状矿石转至烧结炉，升温至1020℃，烧结0.5h；

[0091] S4，冷却筛分，将步骤S3烧结后的粉料经自然冷却至常温，然后筛分，细度在100目以上的粉料即为矿选出的锂精矿石粉；所述锂精矿石粉的氧化锂含量为4.8％；

[0092] S5，混酸，将步骤S4得到的锂精矿石粉和98％硫酸按质量比1:0.22混合，在双螺旋混料器中混合均均，双螺旋混料器的搅拌速率为100转/min，混合时间为30min；

[0093] S6，焙烧，将步骤S5的混合物料转至酸化焙烧窑，在285℃焙烧1h；

[0094] S7，熟化，将步骤S6焙烧后的物料堆存12h，进行熟化；

[0095] S8，浸除，将步骤S7熟化后的物料加水调浆，调浆后的固液质量比为36％，用碳酸钙调PH值至5.8；再用氢氧化钙调PH值至7.6；

[0096] S9，过滤，将步骤S8所得混合物过滤，滤液为硫酸锂；

[0097] S10,除杂,将步骤S9所得的滤液通过精密过滤器进一步过滤,除杂;

[0098] S11,含量检测,将步骤S10所得的滤液检测硫酸锂含量;

[0099] S12,根据步骤S11检测的硫酸锂含量,按Li:CO_3^{2-}摩尔比为2:1.1,配置碳酸钠饱和溶液,将碳酸钠饱和溶液过滤后,升温至96℃,将步骤S10所得的硫酸锂均均加入碳酸钠饱和溶液中,搅拌均匀,搅拌速率为120转/min,搅拌时间为0.5h;

[0100] S13,热过滤,将步骤S12所得混合物进行热过滤,得到固体碳酸锂粗品和液体硫酸钠;

[0101] S14,淋洗,将步骤S13所得的固体碳酸锂粗品在高温下搅洗,搅洗温度为98℃,搅拌速率为120转/min,搅拌时间为0.5h;

[0102] S15,过滤淋洗,将步骤S14所得的混合物热过滤后用热水淋洗;

[0103] S16,烘干,将步骤S14淋洗后的物质在200℃,烘干2.2h,得到电池级碳酸锂19.48kg。

[0104] 将实施例1-4制备的碳酸锂进行检测,检测结果如下:

[0105]

项目	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
Li_2CO3含量(%)	99.65	99.72	99.73	99.69
Na(%)	0.022	0.024	0.022	0.023
Mg(%)	0.0071	0.0075	0.0067	0.0072
Ca(%)	0.0045	0.0041	0.0035	0.0042
K(%)	0.00076	0.00091	0.00087	0.00083
Fe(%)	0.00082	0.00084	0.00083	0.00082
Zn(%)	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Cu(%)	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Pb(%)	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Si(%)	0.0022	0.0025	0.0022	0.0024
Al(%)	0.00082	0.00085	0.00087	0.00084
Mn(%)	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Ni(%)	0.00062	0.00074	0.00063	0.00062
SO_4^{2-}(%)	0.065	0.066	0.071	0.068
Cl^-(%)	0.0022	0.0026	0.0024	0.0022
水分(%)	0.10	0.12	0.11	0.10

[0106] 可见,本发明的低品位或风化锂辉石制备电池级碳酸锂的方法,工艺简单,能将低品位或风化锂辉石原矿制备得到电池级碳酸锂,实现变废为宝,具有极大的经济效益和环保效益。

[0107] 应理解实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作任何各种改动和修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限制。