



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106755967 A

(43)申请公布日 2017. 05. 31

(21)申请号 201611249107.5

(22)申请日 2016.12.29

(71)申请人 宜春银锂新能源有限责任公司

地址 336000 江西省宜春市袁州区彬江特
种机电产业基地

(72)发明人 邹辉飞 朱强辉 钟亮 黄艳军

(74)专利代理机构 宜春赣西专利代理事务所
36121

代理人 何彬

(51)Int.Cl.

C22B 1/06(2006.01)

C22B 3/04(2006.01)

C22B 3/44(2006.01)

C22B 3/22(2006.01)

C22B 26/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种硫酸煅烧处理锂云母并制取碳酸锂的
方法

(57)摘要

本发明公开了一种硫酸煅烧处理锂云母并制取碳酸锂的方法,其特征在于:将锂云母粉碎至150目左右,锂云母与浓硫酸按一定比例在高温下投入到反应装置中反应,反应一段时间;将反应后的浆料放入窑炉中进行干燥焙烧;焙烧后的物料直接在一定温度下加水浸取;浸取后的浆料经过冷却结晶、离心分离、中和除杂、蒸发浓缩、沉锂生产工艺制备电池级碳酸锂及工业级碳酸锂。本发明的优点是:该工艺比现有工艺石膏副产品能减少25%以上,碳酸锂总回收率略有提高,碳酸锂的各指标均能达到国家标准;中和除杂石膏中Li₂O含量由之前的0.7-1.0%降低为0.2-0.4%,且生产控制较稳定,车间碳酸锂的回收率提高了5%以上。

1. 一种硫酸煅烧处理锂云母并制取碳酸锂的方法,其特征在于:

(1) 将锂云母粉碎至150目左右,锂云母与浓硫酸按一定比例在高温下投入到反应装置中反应,反应一段时间;

(2) 将反应后的浆料放入窑炉中进行干燥焙烧;

(3) 焙烧后的物料直接在一定温度下加水浸取;

(4) 浸取后的浆料经过冷却结晶、离心分离、中和除杂、蒸发浓缩、沉锂生产工艺制备电池级碳酸锂及工业级碳酸锂。

2. 根据权利要求1所述的一种硫酸煅烧处理锂云母并制取碳酸锂的方法,其特征在于:所述步骤(1)浓硫酸的浓度为70wt%~95wt%。

3. 根据权利要求1所述的一种硫酸煅烧处理锂云母并制取碳酸锂的方法,其特征在于:所述步骤(1)锂云母与浓硫酸一定比例为按固液质量比是1:3-5.5。

4. 根据权利要求1所述的一种硫酸煅烧处理锂云母并制取碳酸锂的方法,其特征在于:所述步骤(1)高温的温度是1600-1900℃。

5. 根据权利要求1所述的一种硫酸煅烧处理锂云母并制取碳酸锂的方法,其特征在于:所述步骤(1)反应一段时间为20-60分钟。

6. 根据权利要求1所述的一种硫酸煅烧处理锂云母并制取碳酸锂的方法,其特征在于:所述步骤(2)窑炉中焙烧温度为150-300℃,时间是30-50分钟。

7. 根据权利要求1所述的一种硫酸煅烧处理锂云母并制取碳酸锂的方法,其特征在于:所述步骤(1)在反应装置中反应进行酸浸除氟,酸浸除氟自原料填装完毕即启动真空分离装置分离去除氢氟酸。

8. 根据权利要求1所述的一种硫酸煅烧处理锂云母并制取碳酸锂的方法,其特征在于:所述步骤(4)中和除杂步骤为:

(1) 对离心分离出的浆料在中和反应釜中先补一定比例的石膏洗水;

(2) 在中和反应釜中先加碳酸钙调节PH值至3-4,再加石灰调节PH值至8-9;

(3) 调节PH值后控制下料流量及洗水的流量;

(3) 带式过滤机过滤后的石膏按一定固液比再浆后进入立式压榨机进行后一步程序。

一种硫酸煅烧处理锂云母并制取碳酸锂的方法

技术领域

[0001]

本发明涉及一种矿物质原料的处理方法,特别是一种硫酸煅烧处理锂云母并制取碳酸锂的方法。

背景技术

[0002]

中国宜春钽铌尾矿是目前亚洲最大的钽铌锂矿钠长石花岗岩矿床,也是中国有色金属工业总公司所属的多金属矿物采选矿山资源基地之一,宜春钽铌尾矿含有丰富的稀有金属材料,如钽、铌、锂、铷、铯、钾、钠等。锂云母是钽铌尾矿浮选所得到的副产品,年产量可达到20万吨以上。其精矿含Li204.4%;Rb201.3%;Cs200.243%;是提锂、铷、铯的重要的工业原料,对其进行开发利用具有十分重要经济价值和战略意义。

[0003] 其中:锂及其盐类是锂电新能源的基础材料,被科学家誉为“工业味精,能源之星”,是生产锂离子电池的最好材料,是发展新能源、新材料的重要金属。近年来锂离子二次

电池以年均20%的发展速度增长。美国最近开发成功的新型聚合物锂离子电池具有体积小、安全可靠的特点,其价格仅为现锂离子电池的1/5,将用于电动汽车。

[0004] 锂云母是一种重要的矿产资源,其含有丰富的稀有金属材料,锂、钠、钾、铷、铯、铝等。随着世界能源的日益紧张,开发利用新能源为世界的共同课题,锂电新能源作为新能源发展的重要产业之一,越来越被各国所重视;因此对锂云母原料的综合开发与应用成为当今的热门课题。

[0005] 在公司现有碳酸锂生产技术相对锂辉石和盐湖卤水提锂技术生产成本较高,副产品较多,缺乏行业竞争优势。本技术旨在开发一种锂云母的前端预处理工艺,在不影响锂云母中有价金属的浸出率的前提下,减少后续工序的副产品量及提高碳酸锂的回收率,降低碳酸锂的生产成本。

发明内容

[0006]

本发明的目的在于提供一种硫酸煅烧处理锂云母并制取碳酸锂的方法,一种锂云母的前端预处理工艺,在不影响锂云母中有价金属的浸出率的前提下,减少后续工序的副产品量及提高碳酸锂的回收率,降低碳酸锂的生产成本。

[0007] 本发明采用的技术方案如下:一种硫酸煅烧处理锂云母并制取碳酸锂的方法,其特征在于:

(1)将锂云母粉碎至150目左右,锂云母与浓硫酸按一定比例在高温下投入到反应装置中反应,反应一段时间;

(2)将反应后的浆料放入窑炉中进行干燥焙烧;

(3)焙烧后的物料直接在一定温度下加水浸取;

(4)浸取后的浆料经过冷却结晶、离心分离、中和除杂、蒸发浓缩、沉锂生产工艺制备电

池级碳酸锂及工业级碳酸锂。

[0008] 本发明所述步骤(1)浓硫酸的浓度为70wt%~95wt%。

[0009] 本发明所述步骤(1)锂云母与浓硫酸一定比例为按固液质量比是1:3-5.5。

[0010] 本发明所述步骤(1)高温的温度是1600-1900℃。

[0011] 本发明所述步骤(1)反应一段时间为20-60分钟。

[0012] 本发明所述步骤(2)窑炉中焙烧温度为150-300℃,时间是30-50分钟

本发明所述步骤(1)在反应装置中反应进行酸浸除氟,酸浸除氟自原料填装完毕即启动真空分离装置分离去除氢氟酸。

[0013] 本发明所述步骤(4)中和除杂步骤为:

(1)对离心分离出的浆料在中和反应釜中先补一定比例的石膏洗水;

(2)在中和反应釜中先加碳酸钙调节PH值至3-4,再加石灰调节PH值至8-9;

(3)调节PH值后控制下料流量及洗水的流量;

(3)带式过滤器过滤后的石膏按一定固液比再浆后进入立式压榨机进行后一步程序。

其优点是:将之前的二道中和程序合并为一道中和工序,减少了一段中和工序;2、石膏中Li₂O含量由之前的0.7-1.0%降低为0.2-0.4%,且生产控制较稳定,车间碳酸锂的回收率提高了5%以上。

[0014] 本发明的工作原理是:锂云母在反应装置中反应,控制反应温度为1600-1900℃之间,收集从锂云母原料中分离出来的氟气,以控制锂云母原料中的氟气不再逸出停止加热反应,一般时间在3 分钟以内;锂云母原料的层片状结构被打开,锂在酸环境下游离出来;再通过其中的浓硫酸反应,其时间为20-60分钟;搅拌使之充分反应得浆料。

[0015] 本发明的优点是:锂云母的煅烧时是在800-950℃时锂云母的层状结构被打开,锂云母物料的膨松度加大,本技术将温度迅速达到1500℃以上,至锂云母层片状结构被打开所需温度一倍左右的高温,可使锂云母的层片状结构迅速被打开。由于在高温状态下锂在弱酸环境下极易游离出来,极有利于锂的浸出,大幅度的缩短了反应时间,锂云母原料中的氟在等离子高温状态下,挥发出来形成一个弱酸性的环境,极有利于锂云母原料中的提取过程。提高了锂云母原料中稀有金属原料的提取利用率,降低了能源消耗,缩短了反应时间,及酸碱原料的消耗用量。该工艺比现有工艺石膏副产品能减少25%以上,碳酸锂总回收率略有提高,碳酸锂的各指标均能达到国家标准。

具体实施方式

[0016]

本发明生产工艺流程简述为:锂云母与浓硫酸高温煅烧并除氟→浆料→浆料干燥→浆料焙烧→物料加水浸取→冷却结晶→离心分离→中和除杂→蒸发浓缩→沉锂。

[0017] 具体方法为:一种硫酸煅烧处理锂云母并制取碳酸锂的方法,其特征在于:

(1)将锂云母粉碎至150目左右,锂云母与质量分数为70wt%~95wt%浓硫酸按按固液质量比是1:3-5.5在1600-1900℃高温下投入到反应装置中反应,反应一段时间20-60分钟;在反应装置中反应进行酸浸除氟,酸浸除氟自原料填装完毕即启动真空分离装置分离去除氢氟酸;

(2)将反应后的浆料放入窑炉中进行干燥焙烧;窑炉中焙烧温度为150-300℃,时间是

30-50分钟；

(3) 焙烧后的物料直接在一定温度下加水浸取；

(4) 浸取后的浆料经过冷却结晶、离心分离、中和除杂、蒸发浓缩、沉锂生产工艺制备电池级碳酸锂及工业级碳酸锂。

[0018] 冷却结晶：将上步所得浆料，注入冷冻罐中，在不停的搅拌条件下，温度降至0 ~ -50℃分离出固体钾矾及洗液，洗液返回母液槽中，对洗液加水、加热升温，经结晶制备，并分离除去铷、铯、钾矾，分离出去固体铷、铯、钾矾后的滤液为母液1。

[0019] 离心分离：将浸取后的母液1进行分离，对分离出的固态渣进行3次逆流洗涤，洗涤后渣排出，剩下的浆料进行下一步中和除杂反应。

[0020] 中和除杂：(1) 对离心分离出的浆料在中和反应釜中先补一定比例的石膏洗水；(2) 在中和反应釜中先加碳酸钙调节PH值至3-4，再加石灰调节PH值至8-9；(3) 调节PH值后控制下料流量及洗水的流量；(3) 带式过滤器过滤后的石膏按一定固液比再浆后进入立式压榨机进行后一步程序。

[0021] 沉锂：中和除杂经蒸发浓缩后，得到含Li⁺ 的溶液；沉锂，是向含Li⁺ 的溶液通入二氧化碳气体，或碳酸盐即可制备碳酸锂；加入硫酸盐即制备提硫酸锂产品。采用本发明方法对锂云母原料中锂的提取率提高达50% 以上。也提高了对锂云母原料的资源利用率。

[0022] 本发明所采用的中和除杂的原理是：现有中和工段共分为中和1、中和2、中和3工序，流程较长且中和产生的石膏中Li₂O含量较高。实验发现，该工段可以由之前的三个工序调整为两个工序，并通过控制反应的补水、PH值、洗水量等参数，可以降低石膏中的Li₂O含量。本项目旨在对中和工段进行工艺技改，为现有的车间技改设计提供更优化的工艺条件、降低公司项目建设的设备投入，降低碳酸锂的生产成本，提高碳酸锂的回收率。

[0023] 本发明在步骤(2)过程中具有窑炉结壁的问题，具体操作办法是：酸浸后的浆料加入车间烘干后的硅渣拌料后解决了窑炉结壁的问题。

[0024] 本发明所述步骤(4)中离心分离后的洗水和中和除杂后的洗水都是处理后进入污水厂，未对其中的锂进行再回收，造成了较大的锂损失和经济损失；对洗水进行回收循环利用，提高碳酸锂的回收率，创造额外的经济效益的步骤为：

(1) 离心分离后的洗水和中和除杂后的洗水集中收集；

(2) 集中收集后的洗水，先经过沉降后再打入板框压滤机中进行压榨；

(3) 压榨后的清液作为带机石膏洗水；

(4) 减少了滤布洗水的排放并提高了锂回收率。

[0025] 本发明所述步骤(4)中离心分离后对分离出的固态渣进行3次逆流洗涤，洗涤后固态渣排出，实验表明，每生产一吨碳酸锂约能产生170kg干基固渣，经化验检测该固渣中含Li₂O为0.3%、CaCO₃主含量在90%以上。本发明将固态渣利用于中和除杂工序中，降低原料投入成本并提高碳酸锂回收率，步骤为：

(1) 除杂桶除杂后先经过板框压滤；

(2) 增加一个6m³的碳钢调浆槽、压滤后的固渣先用皮带囊送至调浆槽；

(3) 调浆槽中按一定固液比加水搅拌调浆；

(4) 调浆后的浆料用泵打入中和除杂工序回收利用。

[0026] 优点是：除杂产生的固渣全部能用于中和除杂工序代替部分碳酸钙原料使用；中

和除杂中的锂全部进行了回收,提高了碳酸锂的回收率。

[0027] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0028] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。