



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106145164 A

(43) 申请公布日 2016. 11. 23

(21) 申请号 201510136337. X

(22) 申请日 2015. 03. 26

(71) 申请人 深圳前海南锂新材料有限公司

地址 518052 广东省深圳市前海深港合作区  
前湾一路1号A栋201室(入驻深圳市  
前海商务秘书有限公司)

(72) 发明人 邱学成

(74) 专利代理机构 广东广和律师事务所 44298

代理人 董红海

(51) Int. Cl.

C01D 15/08(2006. 01)

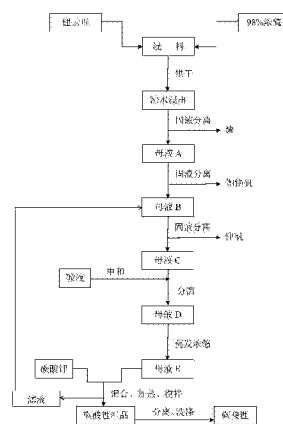
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

从锂云母中制备碳酸锂的方法

(57) 摘要

从锂云母制备碳酸锂的方法,包括以下步骤:  
取锂云母(100~500目),按1:[0.8~3]的质量  
比例加入98%的浓硫酸,搅拌,分步烘干得熟料,  
并将熟料破碎成100~500目,加水浸泡、搅拌,  
煮沸,得到混合液;趁热将混合液离心分离得到  
母液A,将母液A在反应容器中冷却降温至20~  
80℃,结晶出铷铯矾,然后离心分离得母液B;  
将母液B在反应容器中降温至-30~20℃,结晶出  
钾矾,再离心分离得母液C;将母液C用碱液中和  
至PH值为7~13,后离心分离得母液D,再将母液  
D经蒸发浓缩后过滤,得到母液E;取母液E与碳  
酸钾或碳酸钠溶液混合后加热至80~100℃,在  
搅拌下完成,即制备出碳酸锂粗品,粗品经离心  
分离、洗涤烘干后即得成品电池级碳酸锂。本  
发明提高了锂的浸出率,节省原材料,生成的渣  
量少,降低了对设备的要求。



1. 一种从锂云母中制备碳酸锂的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1:取 100 ~ 500 目的锂云母,在非封闭环境下按 1:[0.8 ~ 3] 的质量比例加入 98% 的浓硫酸,搅拌,分两次或两次以上烘干,得熟料,并将熟料破碎成 100 ~ 500 目,加水浸泡、搅拌,煮沸,得到混合液;

S2:趁热将混合液离心分离得到母液 A,将母液 A 在反应容器中冷却降温至 20 ~ 80℃,结晶出铷铯矾,然后离心分离得母液 B;

S3:将母液 B 在反应容器中降温至 -30 ~ 20℃,结晶出钾矾,再离心分离得母液 C;

S4:将母液 C 用碱液中和至 PH 值为 7 ~ 13,后离心分离得母液 D,再将母液 D 经蒸发浓缩后过滤,得到母液 E;

S5:取母液 E 与碳酸钾溶液混合后加热至 80 ~ 100℃,在搅拌下完成,固体即碳酸锂粗品,粗品经离心分离、洗涤烘干后即制得碳酸锂;

或

S5':取母液 E 与氢氧化钾溶液混合,搅拌完成反应后生成母液 F,向母液 F 通入二氧化碳气体,反应生成的固体物即碳酸锂粗品,粗品经离心分离、洗涤烘干后即制得碳酸锂。

2. 根据权利要求 1 所述的从锂云母中制备碳酸锂的方法,其特征在于,还包括将 S5 中将母液 E 与碳酸钾反应后分离得到的滤液返回步骤 S3 回收循环利用的步骤,或 S5' 中将母液 F 与 CO<sub>2</sub> 气体反应后分离得到的滤液返回步骤 S3 回收循环利用的步骤。

3. 根据权利要求 1 所述的从锂云母中制备碳酸锂的方法,其特征在于,所述步骤 S1 中两次烘干的条件是:在 100 ~ 350℃ 下和 200 ~ 500℃ 下各烘 2 ~ 4 小时。

4. 根据权利要求 1 所述的从锂云母中制备碳酸锂的方法,其特征在于,步骤 S4 中的碱液是选自氢氧化钠、氢氧化钙、碳酸钙和 / 或碳酸钠等碱性物的饱和溶液。

5. 根据权利要求 1 所述的从锂云母中提取碳酸锂的方法,其特征在于,步骤 S4 中将母液 D 蒸发浓缩至氧化锂浓度为 45 ~ 60 克 / 升。

6. 根据权利要求 1 所述的从锂云母中制备碳酸锂的方法,其特征在于,步骤 S5 或中母液 E 与碳酸钾的比例为:碳酸钾的摩尔量为母液 E 中锂离子摩尔量的 1.05 ~ 1.25 倍。

7. 根据权利要求 1 所述的从锂云母中制备碳酸锂的方法,其特征在于,步骤 S5' 中母液 E 与氢氧化钾的比例为:氢氧化钾的摩尔量为母液 E 中锂离子摩尔量的 1.05 ~ 1.25 倍。

## 从锂云母中制备碳酸锂的方法

### 【技术领域】

[0001] 本发明涉及碳酸锂的制备方法,尤其是涉及从锂云母中制备碳酸锂的方法。

### 【背景技术】

[0002] 锂云母又称“鳞云母”,主要成分为  $\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{F},\text{OH})_2$ , 含  $\text{Li}_2\text{O}$  约为 1.23 ~ 5.90%, 还含铷、铯等其它稀有金属; 锂云母是最常见的锂矿物, 是提炼锂的重要矿物, 对其进行综合开发利用具有十分重要经济和战略价值。

[0003] 碳酸锂是一种重要的化工原料, 随着国家新能源发展规划, 锂电新能源已成为国家重点支持发展能源产业之一; 而碳酸锂作为锂电新能源发展重要基础原料, 其在新能源材料中的重要性也日益增加。

[0004] 目前制备碳酸锂的方法, 主要有固体矿和液体矿两种途径, 液体矿主要是以盐湖卤水为原料进行提取, 固体矿主要是以锂云母或锂辉石为原料进行提取。传统以锂云母为原料的工艺主要有食盐压煮法、碱压煮法和硫酸法, 但这些工艺都有在生产中会产生大量的废渣(生产每吨碳酸锂产生废渣约 30-40 吨以上, 这些“废渣”主要成分是二氧化硅与氧化铝的混合物及大量的石膏以及少量的氧化铁等, 锂的收率低(约 60%), 以及反应条件苛刻、易造成设备严重腐蚀等缺陷, 一方面大幅增加生产成本、制约了规模化生产的可能, 另一方面造成严重的环境污染, 且由于反应不完全, 锂云母中的有价金属的浸出率不高, 原材料利用率低, 工艺附加值低。

[0005] 因此, 由于现有的锂云母生产工艺存在成本高, 综合利用率低, 设备腐蚀严重。为真正实现锂云母的综合利用, 需要探索新的由锂云母提取碳酸锂的生产方法。

### 【发明内容】

[0006] 基于此, 有必要提供一种从锂云母中提取碳酸锂的方法, 改善工艺条件从而提高综合利用率。

[0007] 为达上述目的, 本发明提供的从锂云母中提取碳酸锂的方法, 包括以下步骤:

[0008] S1: 取 100 ~ 500 目的锂云母, 按 1:[0.8 ~ 3] 的质量比例加入 98% 的浓硫酸, 搅拌, 分两次或两次以上烘干得熟料, 并破碎成 100 ~ 500 目, 加水浸泡、搅拌, 煮沸, 得到混合液;

[0009] S2: 趁热将混合液离心分离得到母液 A, 将母液 A 在反应容器中冷却降温至 20 ~ 80°C, 结晶出铷铯矾, 然后离心分离得母液 B; 此处的“趁热”指温度不低于 90°C。

[0010] S3: 将母液 B 在反应容器中降温至 -30 ~ 20°C, 结晶出钾矾, 再离心分离得母液 C;

[0011] S4: 将母液 C 用碱液中和至 PH 值为 7 ~ 13, 后离心分离得母液 D, 再将母液 D 经蒸发浓缩后过滤, 得到母液 E;

[0012] S5: 取母液 E 与碳酸钾溶液混合后加热至 80 ~ 100°C, 在搅拌下完成反应, 即制备出碳酸锂粗品, 粗品离心分离、洗涤烘干后即制得碳酸锂;

[0013] 或, 在步骤 S4 后进入 S5': 取母液 E 与氢氧化钾溶液混合, 搅拌完成反应后生成母

液 F, 向母液 F 通入二氧化碳气体, 反应生成的固体物即碳酸锂粗品, 粗品经离心分离、洗涤烘干后即制得碳酸锂。

[0014] 上述方法中, 将锂云母 (100-500 目) 和 98% 浓硫酸拌匀再烘干, 在烘干过程中, 硫酸和锂云母中的金属离子充分反应, 既将金属离子全部置换出来, 又将硫酸基本消耗完, 既提高了锂的浸出率 (锂浸出率可达 99%), 也减轻了后续步骤的中和压力, 节省原材料, 大大降低对设备的腐蚀程度; 同时由于烘干的温度大大低于现有技术中煅烧锂云母的温度 (840 ~ 1000°C), 降低了能耗也降低了对设备的要求。

[0015] 步骤 S2 中, 离心分离得到母液 B 的同时也得到铷铯矾结晶体, 铷铯矾结晶体可分离提纯之后用于生产铷盐、铯盐之用; 步骤 S3 中分离出母液 C 的同时也得到了钾矾, 钾矾经进一步离心脱水即可包装出售; 经过这样的工艺, 在减少废渣排放的同时, 原料的综合利用率也得到了提高。

[0016] 优选地, 上述从锂云母中提取碳酸锂的方法中, 还包括将 S5 中将母液 E 与碳酸钾反应后分离得到的滤液返回步骤 S3 回收循环利用的步骤, 或 S5' 中将母液 F 与 CO<sub>2</sub> 气体反应后分离得到的滤液返回步骤 S3 回收循环利用的步骤。

[0017] 优选地, 上述从锂云母中提取碳酸锂的方法中, 步骤 S1 中两次烘干的条件是: 在 100 ~ 350°C 下和 200 ~ 500°C 下各烘 2 ~ 4 小时; 如两次以上的烘干, 则在该条件下反复进行即可。

[0018] 优选地, 上述从锂云母中提取碳酸锂的方法中, 步骤 S4 中的碱液是选自氢氧化钠、氢氧化钙、碳酸钙和 / 或碳酸钠等碱性物的饱和溶液。

[0019] 优选地, 上述从锂云母中提取碳酸锂的方法中, 步骤 S5 中碳酸钾溶液的浓度为 30 ~ 40%, S5 中母液 E 与碳酸钾的比例为: 碳酸钾的摩尔量为母液 E 中锂离子摩尔量的 1.05 ~ 1.25 倍; 此处采用碳酸钾而非常用的碳酸钠在于, 由于锂云母是钾体系, 使用碳酸钾所产生的分离液可不经处理直接循环使用, 避免因使用碳酸钠而产生的分离液需经浓缩结晶分离处理后方可再次使用, 带来操作复杂, 生产成本低。或步骤 S5' 中, 母液 E 与氢氧化钾的比例为: 氢氧化钾的摩尔量为母液 E 中锂离子摩尔量的 1.05 ~ 1.25 倍。

[0020] 相比较于传统工艺, 上述从锂云母中提取碳酸锂的方法具有如下优势:

[0021] 1) 锂的高浸出率: 由于在合适的温度 (100 ~ 500°C 之间) 合适的时间 (2 ~ 4 小时) 和酸比 (1 : 1) 条件下, 硫酸与锂云母中的氟和金属离子充分反应, 锂浸出率可达 99%, 大大超出其他方法的 70% - 90%; 尤其是通过两次不同温度下的烘干, 既节省了能源、降低了生产成本, 又达到反应充分、高浸出率的效果。

[0022] 2) 废渣量大幅减少: 由于硫酸被充分反应 (基本没有多余的硫酸), 加上钾明矾的充分沉淀而去除了锂云母中的含铝成分, 因此, 母液 C 在中和时产生的渣量非常少 (渣量大概为其他方法的 1/20), 这不仅大幅提高了锂的回收率, 同时也大幅减少了设备、场地和人力的投入, 节省了生产成本;

[0023] 3) 锂的高回收率: 由于浸出率高, 渣量少, 母液循环利用, 锂损失小, 全过程锂的收率可达 85% 以上, 大大高于其他方法的 50% - 70%;

[0024] 4) 大幅减少能耗: 传统工艺需要温度在 800 ~ 1000°C 以上 (硫酸法虽然温度低, 但设备腐蚀严重, 锂回收率低于 70%), 本工艺温度在 500°C 以内;

[0025] 5) 利于规模生产: 由于本工艺反应条件温和, 设备腐蚀小, 加上渣量少, 非常有利

于大规模生产。权利要求中的 S1 步骤是在非封闭状态下完成的,烘干过程当中所产生的腐蚀性气体通过回收装置回收,减少了后续生产过程中对设备的腐蚀以及中和反应所带来的渣量,后续步骤的反应均是在封闭式设备中进行,没有废气排放,所有废液均已循环利用。

### 【附图说明】

[0026] 图 1 为本发明提供的从锂云母制备碳酸锂的第一工艺流程图;

[0027] 图 2 为本发明提供的从锂云母制备碳酸锂的第二工艺流程图。

### 【具体实施方式】

[0028] 参见附图 1,提供了本发明从锂云母中提取碳酸锂的工艺流程图,由图可见,锂云母和 98% 的浓硫酸经混合烘干之后,加水浸泡煮沸,得到混合液;混合液离心分离得到母液 A,母液 A 固液分离后结晶得到固体铷铯矾和母液 B;母液 B 固液分离结晶得到固体钾矾和母液 C;母液 C 用碱液中后离心分离,得母液 D,再将母液 D 经蒸发浓缩后过滤,得到母液 E;母液 E 与碳酸钾溶液混合后加热,即制备出碳酸锂粗品,粗品离心分离、洗涤后即制得碳酸锂。

#### [0029] 实施例 1

[0030] 先用拌料机将锂云母(100 ~ 500 目)和 1:1 比例的 98% 浓硫酸拌匀,然后经过烘干窑两次烘干(100 ~ 350℃ 和 200 ~ 500℃ 各 2 ~ 4 小时),烘干过程中,硫酸和锂云母中的金属离子充分反应,既将金属离子全部置换出来,又将硫酸全部消耗完,提高了锂的浸出率,也减轻了后面中和的压力。烘干后的料为熟料,烘干后的熟料经过破碎机再次破碎为 100 ~ 500 目,再用两倍的水于搪瓷反应罐中浸泡搅拌并煮沸 30 ~ 60 分钟,锂等金属离子全部溶于水中转变为液相。实际反应中,可根据需要进行两次以上的烘干,烘干的条件与前述相一致。

[0031] 水浸出以后,趁热( $\geq 90^{\circ}\text{C}$ )将混合液通过离心机进行固液分离,固体渣经洗涤后用离心机甩干,做为高品味二氧化硅产品出售。分离出的母液 A 在搪瓷反应釜中经水冷降温(反应釜夹套通循环水)至 20 ~ 80℃,使铷、铯以矾的形式结晶出来,通过离心机将铷铯矾与母液 B 进行分离。铷铯矾晶体分离提纯后用于生产铷盐、铯盐之用,母液 B 在反应釜中经冷冻降温(反应釜夹套通冷冻水或其他冷媒)至 -30 ~ 20℃ 结晶出钾矾,再用离心机将钾矾和母液 C 进行分离,钾矾经离心机脱水甩干,包装出售。

[0032] 母液 C 经饱和石灰水中和至 PH 值为 12 ~ 13,去除钙镁离子和多余的硫酸,后经离心机分离出纯净的母液 D,母液 D 经 MVR 蒸发器浓缩到一定浓度(氧化锂浓度为 55 克每升)后过滤,得到母液 E。

[0033] 测定母液 E 中锂离子的摩尔含量,进而换算出母液 E 中锂离子的摩尔总量,然后按母液 E 中所含锂离子的摩尔总量的 1.05 ~ 1.15 倍向母液 E 中加入 40% 的碳酸钾溶液,在不锈钢反应釜中加热至 80 ~ 100℃ 搅拌反应 30 分钟,即制备出粗碳酸锂;由于碳酸钾的摩尔用量大于母液 E 中锂离子的摩尔量,使得反应更加充分从而完全置换出碳酸锂;粗碳酸锂用离心机甩干后经 2 次洗涤即成精品电池级碳酸锂。含锂和钾的碳酸锂滤液返回到前端母液 B 中循环利用。

[0034] 经原子吸收分光光度法测定,本实施例制备的碳酸锂,锂的收率为 85%,即,

1000Kg 的锂云母（氧化锂含量为 4%）产出碳酸锂约 83KG。

#### [0035] 实施例 2

[0036] 先用拌料机将锂云母（100 ~ 500 目）和 1:0.8 比例的 98% 浓硫酸拌匀，然后经过烘干窑两次烘干（100 ~ 350℃ 和 200 ~ 500℃ 各 2 ~ 4 小时），烘干过程中，硫酸和锂云母中的金属离子充分反应，既将金属离子全部置换出来，又将硫酸全部消耗完，提高了锂的浸出率，也减轻了后面中和的压力。烘干后的料为熟料，烘干后的熟料经过破碎机再次破碎为 100 ~ 500 目，再用两倍的水于搪瓷反应罐中浸泡搅拌并煮沸 30 ~ 60 分钟，锂等金属离子全部溶于水中转变为液相。实际反应中，可根据需要进行两次以上的烘干，烘干的条件与前述相一致。

[0037] 水浸出以后，趁热（ $\geq 90^{\circ}\text{C}$ ）将混合液通过离心机进行固液分离，固体渣经洗涤后用离心机甩干，做为高品味二氧化硅产品出售。分离出的母液 A 在搪瓷反应釜中经水冷降温（反应釜夹套通循环水）至 20 ~ 80℃，使铷、铯以矾的形式结晶出来，通过离心机将铷铯矾与母液 B 进行分离。铷铯矾晶体经分离提纯用于生产铷盐、铯盐之用，母液 B 在反应釜中经冷冻降温（反应釜夹套通冷冻水或其他冷媒）至 -30 ~ 20℃ 结晶出钾矾，再用离心机将钾矾和母液 C 进行分离，钾矾经离心机脱水甩干，包装出售。

[0038] 母液 C 经饱和碳酸钠溶液中和至 pH 值为 5 再用饱和石灰水中和 PH 值到 12.5，去除钙镁离子和多余的硫酸，后经离心机分离出纯净的母液 D，母液 D 经 MVR 蒸发器浓缩到一定浓度（氧化锂浓度为 50 克每升）后过滤，得到母液 E。

[0039] 测定母液 E 中锂离子的摩尔含量，进而换算出母液 E 中锂离子的摩尔总量，然后按母液 E 中所含锂离子的摩尔总量的 1.15 ~ 1.25 倍向母液 E 中加入 30% 的碳酸钾溶液，在不锈钢反应釜中加热至 80 ~ 100℃ 搅拌反应 30 分钟，即制备出粗碳酸锂；由于碳酸钾的摩尔用量大于母液 E 中锂离子的摩尔量，使得反应更加充分从而完全置换出碳酸锂；粗碳酸锂用离心机甩干后经 2 次洗涤即成精品电池级碳酸锂。含锂和钠的碳酸钠滤液经浓缩结晶分离后返回到前端母液 B 中循环利用。

[0040] 经原子吸收分光光度法测定，本实施例制备的碳酸锂，锂的收率为 75%，即，1000Kg 的锂云母（氧化锂含量 4%）产出碳酸锂约 73KG。

[0041] 参见附图 2，提供了本发明从锂云母中提取碳酸锂的工艺流程图，由图可见，锂云母和 98% 的浓硫酸经混合烘干之后，加水浸泡煮沸，得到混合液；混合液离心分离得到母液 A，母液 A 固液分离后结晶得到固体铷铯矾和母液 B；母液 B 固液分离结晶得到固体钾矾和母液 C；母液 C 用碱液中后离心分离，得母液 D，再将母液 D 经蒸发浓缩后过滤，得到母液 E；母液 E 与碳酸钾溶液混合后加热，即制备出碳酸锂粗品，粗品离心分离、洗涤后即制得碳酸锂。

#### [0042] 实施例 3

[0043] 先用拌料机将锂云母（100 ~ 500 目）和 1:2 比例的 98% 浓硫酸拌匀，然后经过烘干窑两次烘干（100 ~ 350℃ 和 200 ~ 500℃ 各 2 ~ 4 小时），烘干过程中，将金属离子全部置换出来，提高了锂的浸出率，也减轻了后面中和的压力。烘干后的料为熟料，烘干后的熟料经过破碎机再次破碎为 100 ~ 500 目，再用两倍的水于搪瓷反应罐中浸泡搅拌并煮沸 30 ~ 60 分钟，锂等金属离子全部溶于水中转变为液相。实际反应中，可根据需要进行两次以上的烘干，烘干的条件与前述相一致。

[0044] 水浸出以后,趁热( $\geq 90^{\circ}\text{C}$ )将混合液通过离心机进行固液分离,固体渣经洗涤后用离心机甩干,做为高品味二氧化硅产品出售。分离出的母液 A 在搪瓷反应锅中经水冷降温(反应釜夹套通循环水)至  $20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ ,使铷、铯以矾的形式结晶出来,通过离心机将铷铯矾与母液 B 进行分离。铷铯矾结晶体经分离提纯用于生产铷盐、铯盐之用,母液 B 在反应锅中经冷冻降温(反应釜夹套通冷冻水)至  $-30 \sim 20^{\circ}\text{C}$  结晶出钾矾,再用离心机将钾矾和母液 C 进行分离,钾矾经离心机脱水甩干,包装出售。

[0045] 母液 C 经饱和氢氧化钠中和(PH 值为  $12 \sim 13$ ),去除钙镁离子和多余的硫酸,后经离心机分离出纯净的母液 D,母液 D 经 MVR 蒸发器浓缩到一定浓度(氧化锂浓度为 55 克每升)后过滤,得到母液 E。

[0046] 测定母液 E 中锂离子的摩尔含量,进而换算出母液 E 中锂离子的摩尔总量,然后按母液 E 中所含锂离子的摩尔总量的  $1.05 \sim 1.25$  倍向母液 E 中加入 30% 的氢氧化钾溶液,在不锈钢反应锅中搅拌反应生成母液 F,并结晶出硫酸钾;往母液 F 中通入二氧化碳气体,反应生成的固体物即制备出粗碳酸锂;由于氢氧化钾的摩尔用量大于母液 E 中锂离子的摩尔量,使得反应更加充分从而完全置换出碳酸锂;粗碳酸锂用离心机甩干后经 2 次洗涤后烘干即成精品电池级碳酸锂。含锂和钾的滤液返回到前端母液 B 中循环利用。

[0047] 经原子吸收分光光度法测定,本实施例制备的碳酸锂,锂的收率为 85%,即,1000Kg 的锂云母(氧化锂含量为 4%)产出碳酸锂约 83KG。

[0048] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

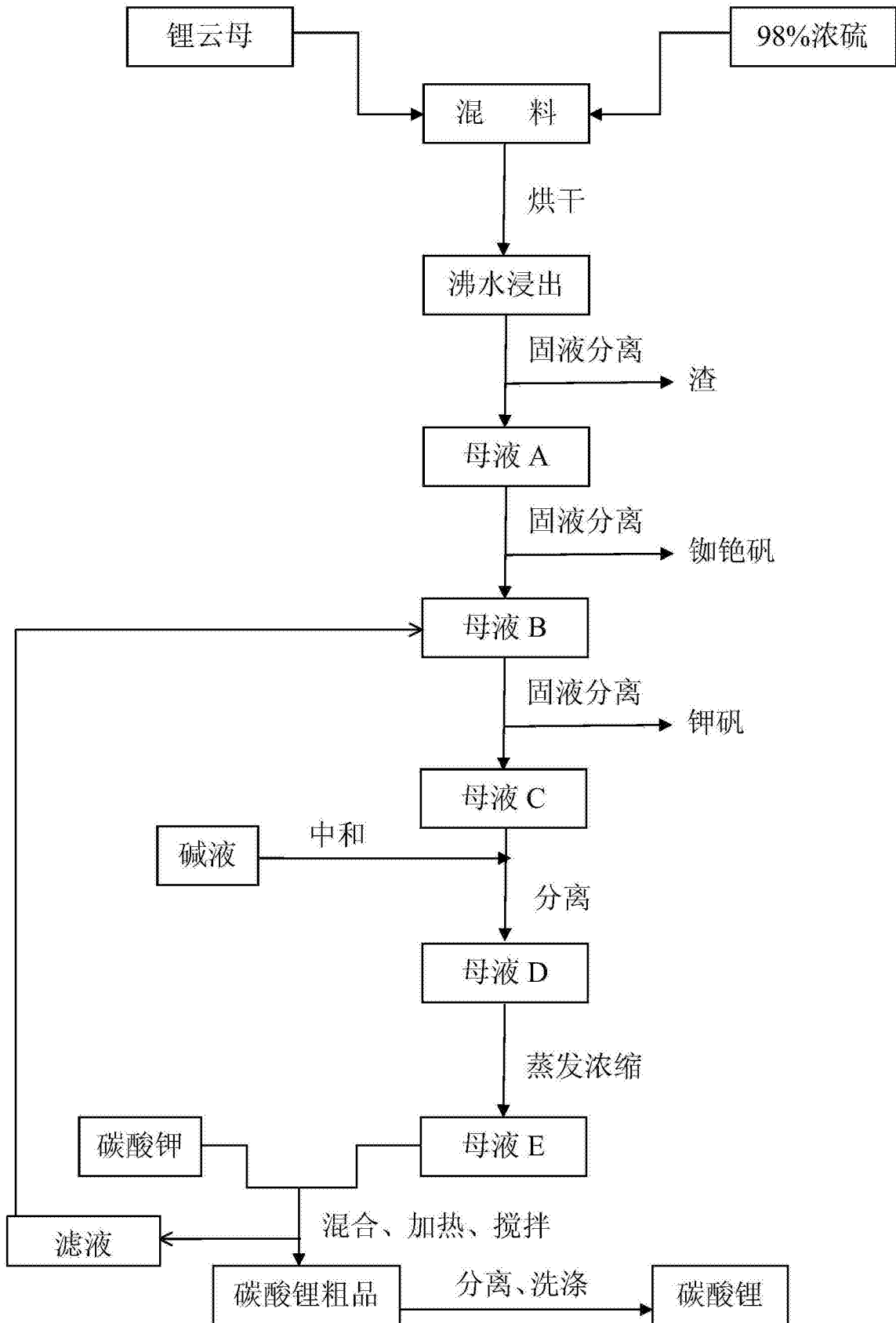


图 1

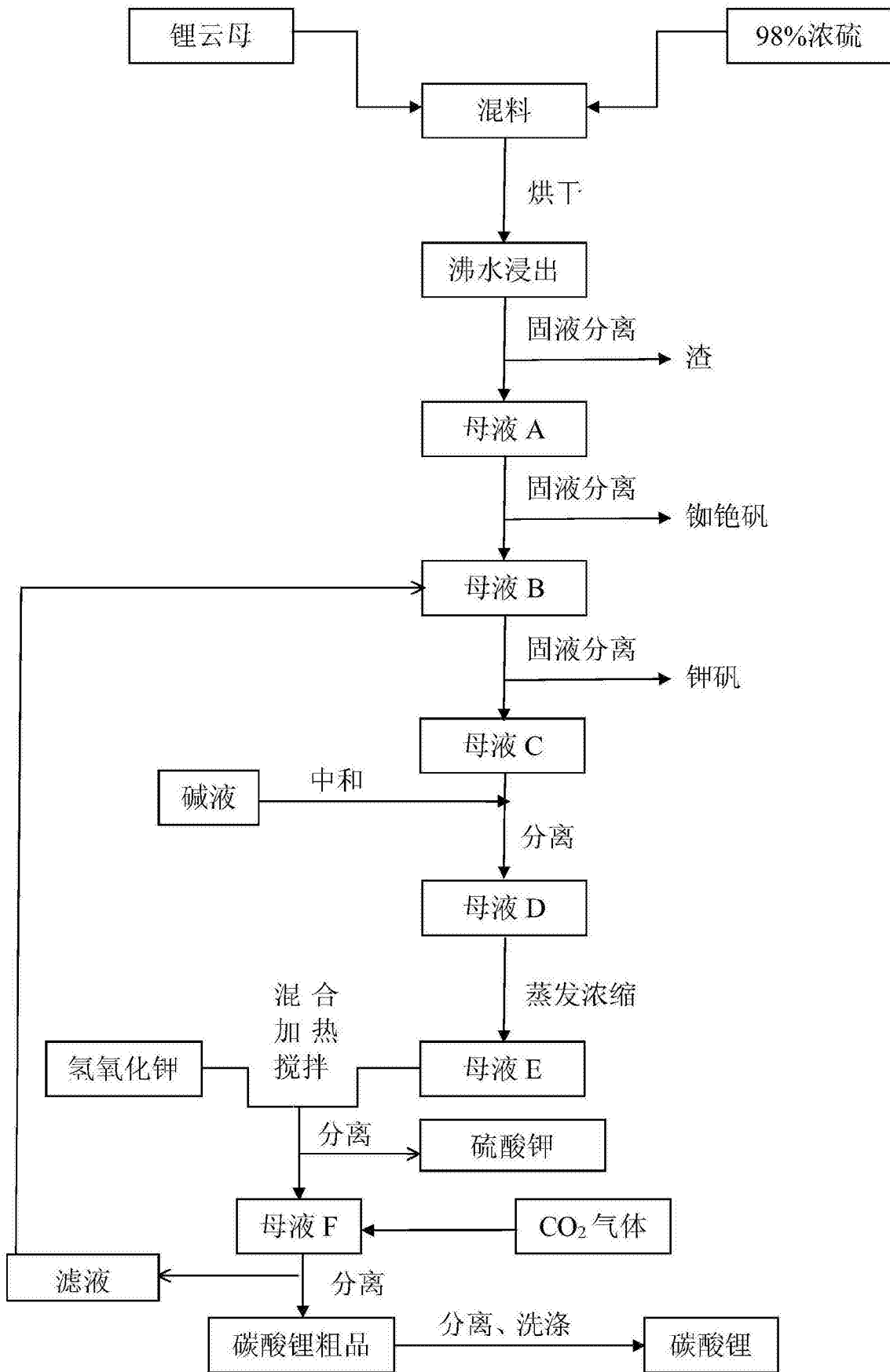


图 2