(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108516569 B
(45)授权公告日 2020.10.20

(21)申请号 201810487771.6
(22)申请日 2018.05.21
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108516569 A
(43)申请公布日 2018.09.11
(73)专利权人 江西南氏锂电新材料有限公司
地址 336100 江西省宜春市万载县工业园
(72)发明人 南进喜 钟斌 苏捷 刘剑叶 吴进方
(74)专利代理机构 南昌市赣昌知识产权代理事务所(普通合伙) 36140
代理人 刘鸿运
(51)Int.Cl.
C01D 15/06(2006.01)

审查员 费良浩

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

锂云母焙烧制备硫酸锂溶液的方法

(57)摘要

本发明就是要提供一种锂云母焙烧制备硫酸锂溶液的方法，是以锂云母为原料，锂云母及辅料进入回转窑之前增加一台平式球磨机，锂云母及辅料在干式球磨机内充分混匀，采用锂云母和硫酸盐和/或工业废物混合料混合焙烧，并采用低、中、高温的多次焙烧方法，再进行浸出，降低了能源消耗，提高了锂云母提取硫酸锂的经济效益。

CN 108516569 B

1.一种锂云母焙烧制备硫酸锂溶液的方法，是以锂云母为原料，其特征是采用锂云母和硫酸盐和工业废渣料混合焙烧，再进行浸出，按如下步骤进行：

1)、一次干式球磨破碎，将粉碎的锂云母和硫酸盐和工业废渣料充分均匀混合为干式球磨混合原料；置于平台球磨装置中，进行干式球磨混合，制为干式球磨破碎料；

、煅烧制焙烧料，将干式球磨破碎料置于回转窑炉中进行焙烧并除氟，采用低、中、高温煅烧方法进行焙烧，得到焙烧料；

3)、二次湿式球磨浸出，

将2)步焙烧料，置于球磨装置中加水，与焙烧料形成液固混合料，对液固混合料进行湿式球磨浸出处理，过滤，洗涤滤渣，制得硫酸锂溶液；

步骤2)所述低、中、高温煅烧，是控制低温煅烧温度为95℃-105℃，控制中温煅烧温度为820℃-860℃，控制高温煅烧温度为950℃-1060℃，控制低、中、高温煅烧时间分别各为40-60分钟；

步骤3)控制液固混合料的液固比为0.8—1:1;控制制备得到的硫酸锂溶液中的Li+浓度≥12g/l；

所述步骤3)控制加入水的温度为30-50℃；

所述工业废渣料的主要组分含量组成为CaO 25-38wt%，MgO 6-8 wt%，SO_4^{2-} 29-43wt%，CuO 0.08-0.2 wt%，Na_2O 4-6 wt%，K_2O 0.1-0.2 wt%，三氧化二铁6-10wt%，余量为SiO_2；

步骤1)所述干式球磨混合原料各质量组分组成为锂云母65-69 wt％，硫酸钾10-16wt％，石灰石3-7 wt％和工业废渣料0.1-0.5 wt％。

2.根据权利要求1所述一种锂云母焙烧制备硫酸锂溶液的方法，其特征是所述煅烧是以天然气为燃烧介质，控制每吨锂云母能耗为230—300立方米天然气;回转窑煅烧后尾气经旋风收尘、布袋收尘、洗涤及吸收塔吸收后排放。

锂云母焙烧制备硫酸锂溶液的方法

[0001] 技术领域：

[0002] 本发明涉及一种从锂云母矿物质原料中提取锂盐溶液的方法，特别是锂云母焙烧制备硫酸锂溶液的方法。

[0003] 背景技术：

[0004] 锂是一种重要的稀有金属原料，随着国家新能源发展规划的出台，锂电新能源成为国家重点支持发展的能源产业之一；而锂盐如硫酸锂或碳酸锂等作为锂电新能源发展的重要基础原料，其需求量越来越大。

[0005] 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。

[0006] 江西宜春钽铌锂矿是目前亚洲最大的钽铌锂矿，钽铌锂资源丰富，锂云母中二氧化锂含量达4.5%，具有提取锂盐的资源优势条件，且锂云母中含有钾、铷、铯、铝等多种有价值的金属元素，综合利用这些资源，可以大幅提高从锂云母中提取碳酸锂的利用价值，从而大幅降低锂盐生产成本。

[0007] 目前锂云母矿制备锂盐的方法主要石灰石焙烧法、硫酸法、硫酸盐法等。石灰石焙烧法是将锂云母矿与石灰石按1:3混合，在875-911℃焙烧。焙烧料急冷水淬，磨细后进行浸出；锂分解率在81%左右。该方法原料来源广泛，价格低廉。然而存在物料流通量大，设备效率低，能耗高，金属回收率低等缺点。硫酸盐法是将锂云母与硫酸钾等辅料混合焙烧浸出，该方法优于石灰石法，但硫酸钾价格昂贵，导致生产成本过高。

[0008] 现有硫酸盐法焙烧锂云母提取锂工艺技术方案，由于存在上述的缺陷，因此目前工业上虽有应用，但还未进行大规模的工业化生产，即使工业了的其生产的产量比较小年产不过数千吨，经济和环境压力大。究其原因就是炉窑不能稳定持续的生产，经常发生尘料及结窑的现象，因为锂云母和硫酸盐要在熔融状态下才能完成离子交换，即硫酸盐中钾离子与云母中的锂离子交换，生成水溶性的硫酸锂，锂云母熔点1800℃左右，硫酸钾熔点1069℃。且锂云母和硫酸钾粒度不一样以及锂云母和硫酸钾混合是否充分混匀从而导致同一配方在回转窑焙烧过程中，出现在同一温度下局部过热而融化造成结窑现象，同时局部又没有锂云母和硫酸钾达到熔融状态而产生生料。因而导致生产出生料所以导致回转窑对锂云母进行煅烧时，不能持续稳定的生产。

[0009] 另一方面，通常锂云母焙烧时，是使用硫酸钾作为辅料来焙烧的；但是硫酸钾控制目前市场售价是接近每吨3000元。而寻找替代硫酸钾或者部分替代硫酸钾具有重要经济价值。如硫酸钙每吨仅500-600元；但是使用硫酸钙来全部或部分的替代硫酸钾作为锂云母的焙烧辅料时，其使用量与配比及工艺操作条件如何，通过对锂云母与辅料的精细化的配置，才能产生最佳效果，这就是锂云母提取锂盐及其溶液如硫酸锂溶液的一个现实课题。

[0010] 还有，现有的锂云母回转窑焙烧所产生的焙烧料通常含锂只有1-1.1%左右，按常规液固比3:1来浸出得到的浸出液，含锂只有3克/升左右，也就是说每一立方米的水溶液只

能达到3公斤锂，对后续生产碳酸锂及硫酸锂溶液来说浓度太低了，因而必须减小液固比，最好是能达到12克/升以上，也就是说液固中的锂才能达到12克/升以上，才能实现经济、环保与社会效益的提升。

[0011] 发明内容：

[0012] 本发明就是要提供一种锂云母焙烧制备硫酸锂溶液的方法，是以锂云母为原料，锂云母及辅料进入回转窑之前增加一台平式球磨机，锂云母及辅料在干式球磨机内充分混匀，采用锂云母和硫酸盐和/或工业废物混合料混合焙烧，并采用低、中、高温的多次焙烧方法，再进行浸出，降低了能源消耗，提高了锂云母提取硫酸锂的经济效益。

[0013] 本发明公开一种锂云母焙烧制备硫酸锂溶液的方法，是以锂云母为原料，其采用锂云母和硫酸盐和/或工业废渣料混合焙烧，再进行浸出，按如下步骤进行：

[0014] 1)、一次干式球磨破碎，将粉碎的锂云母和硫酸盐和/或工业废渣料充分均匀混合为干式球磨混合原料；置于平台球磨装置中，进行干式球磨混合，制为干式球磨破碎料；

[0015] 2)、煅烧制焙烧料，将干式球磨破碎料置于回转窑炉中进行焙烧并除氟，采用低、中、高温煅烧方法进行焙烧，得到焙烧料；

[0016] 3)、二次湿式球磨浸出，

[0017] 将2)步焙烧料，置于球磨装置中加水，与焙烧料形成液固混合料，对液固混合料进行湿式球磨浸出处理，过滤，洗涤滤渣，制得硫酸锂溶液。

[0018] 本发明的步骤1)所述干式球磨混合原料各质量组分组成为锂云母65-69 wt％，硫酸钾25-29wt％，石灰石3-7 wt％，工业废渣料0-0.5 wt％。

[0019] 优选的，是步骤1)所述干式球磨混合原料各质量组分组成为锂云母65-69 wt％，硫酸钾10-16wt％，硫酸钙18-25 wt％，工业废渣料0-0.5 wt％。

[0020] 进一步的，是步骤1)所述干式球磨混合原料各质量组分组成为锂云母65-69 wt％，硫酸钾10-16wt％，石灰石3-7 wt％和适量的工业废渣料0.1-0.5 wt％。

[0021] 优选的，是步骤2)所述低、中、高温煅烧，是控制低温煅烧温度为95℃-105℃，控制中温煅烧温度为820℃-860℃，控制高温煅烧温度为950℃-1060℃，控制低、中、高温煅烧时间分别各为40-60分钟。

[0022] 进一步的，是步骤3)控制液固混合料的液固比为0.8—1:1;控制制备得到的硫酸锂溶液中的Li+浓度≥12g/l。

[0023] 本发明所述工业废渣料的主要组分含量组成为CaO 28-38wt%, MgO 6-8 wt%, SO_4^{2-}29-43wt%,CuO 0.08-0.2 wt%,Na_2O 4-6 wt%,K_2O 0.1-0.2 wt%,三氧化二铁6-10wt%,余量为SiO_2。8、根据权利要求1所述一种锂云母焙烧制备硫酸锂溶液的方法，其特征是所述步骤3)控制加入水的温度为30-50℃。

[0024] 本发明所述煅烧优选的，是以天然气为燃烧介质，控制每吨锂云母能耗为230—300立方米天然气;回转窑煅烧后尾气经旋风收尘、布袋收尘、洗涤及吸收塔吸收后排放。

[0025] 本发明一种锂云母焙烧制备硫酸锂溶液的方法，一是，在锂云母及辅料通过精细化的配置，进入回转窑之前增加道平式球磨机的干式球磨工艺，锂云母及辅料在干式球磨机装置内充分混匀，在球磨钢球的碰撞击打下，锂云粒度大小均匀，这样炉料在炉内性质基本上一致，不会产生局部过热或者局部达不到熔融状态，在同一温度下基本熔融性质基本一致；

[0026] 二是，使用锂云母和硫酸盐和/或工业废渣料充分均匀混合为干式球磨混合原料置于回转窑进行焙烧，即于回转窑中的炉料在熔融状态下钾离子与锂离子互换而产生水溶性硫酸锂，理论上来说1吨锂云母含锂1.5%只需要33.46公斤的硫酸钾就够了，但实际上1吨锂云母需要500多公斤的硫酸钾，即硫酸钾的用量远远超过了理论用量，这是由于锂云母原料中包含有多种其他的金属元素及无机元素如氟等，这些都会造成对硫酸钾的用量消耗。而减少硫酸钾的用量对锂云母焙烧来说具有重要意义，因此使用硫酸钙为硫酸盐及其他的工业废渣等作替代部分硫酸钾，石灰石与锂云母中的氟发生反应生成氟化钙起到固氟作用，即锂云母焙烧会产生的氟化氢通过石灰石热分解产生氧化钙，及与工业废渣中的氧化钙等的金属元素结合，防止烟气中产生氟化氢，对氟气有较好的去除作用，从而减少氟气或氟化氢的对外排放，而导致的对环境空气的污染。

[0027] 三是，焙烧料由于含锂只有1%左右，如果要得到比较高硫酸锂浓度的溶液，只有采取比较小的液固比，而较小的液固比，才能得到含锂12克/升的硫酸锂溶液，用常规浸出槽液固比为3:1的情况下搅拌才能充分，而液固比只有0.8:1，即每吨焙烧料只有0.8立方米的水，也就是说在这种情况下料浆是很粘稠的，液相跟固相之间的反应是很慢的，而且反应是很难完全的，用球磨机浸出，球磨机中的钢球可以不停地碰撞，击打料浆，焙烧料的粒度不断地变小，同时固态的焙烧料与球磨机中水充分接触等于强化了固相与液相的接触，特别焙烧料的粒度受钢球的碰撞、击打粒度不断变小，即焙烧料的表面积不断增加与水充分接触，特别焙烧材料的粒度受钢球的碰撞、击打粒度不断变小，即焙烧料的表面和不断增加，与水充分接触，同时通过提高水的进入温度，从而能加快反应的进行，并能保证反应完全而达到焙烧料中的水溶性硫酸锂能完全进入水相而达到浸出锂的目的。

[0028] 四是，本发明使用燃气作为燃料能源载体，通过控制燃料气体的燃烧量，并在煅烧装置的回转窑的尾气回收过程中，增加除尘装置，从而保证煅烧废气的绿色安全排放。

[0029] 本发明方案的最大亮点是锂云母硫酸盐回转窑焙烧工艺能够持续、稳定，且转经济的达到量产。

[0030] 具体实施方式：本发明的实施例中涉及浓度均为质量浓度，组分为质量份。

[0031] 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解，现结合具体实例对本发明的技术方案进行以下详细说明，本发明未描述的技术手段按本领域内常规方式进行，应理解这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。

[0032] 本发明使用的原料：锂云母的其主要的组成成分一般为：

[0033] Li_2O 1.5-5.6%，K_2O 4.6-13.9%，AI_2O_3 11.4-28.5%，

[0034] SiO_2 48.1-60.5%，F 1.37%-9.56%，H_2O 0.61-2.95%，

[0035] 此外还含有Na_2O、MgO、CaO、FeO以及的Rb_2O和Cs_2O等。

[0036] 实施例1：

[0037] 表1，取钽铌锂矿生产的锂云母原料其主要化学组成成份如下表(wt%)余量是氟及其他的元素，表1：

[0038]

Li	K	Na	AL_2O_3	SiO_2	Fe	Rb_2O	Cs_2O
2.8	7.5	1.15	25.83	51.78	0.16	1.42	0.37

[0039] 将上述锂云母原料采用如下制备方法进行制备硫酸锂溶液，

[0040] 1)、一次干式球磨破碎，，将粉碎的锂云母和硫酸盐和/或工业废渣料充分均匀混

合为干式球磨混合原料；置于平台球磨装置中，进行干式球磨混合，制为干式球磨破碎料；

[0041] 2)、煅烧制焙烧料，将干式球磨破碎料置于回转窑炉中进行焙烧并除氟，采用低、中、高温煅烧方法，得到焙烧料；

[0042] 3)、二次湿式球磨浸出，

[0043] 将2)步焙烧料，置于球磨装置中加水，与焙烧料形成液固混合料，对液固混合料进行球磨处理，过滤，洗涤滤渣，制得硫酸锂溶液。

[0044] 本例的干式球磨混合原料配比为：粉碎的锂云母67 wt %、硫酸钾27 wt %、5 wt %的石灰石和工业废渣料加入量为0%的混合后在95℃—105℃温度下低焙烧，再经中温煅烧温度为820℃，最后经高温煅烧温度为1060℃，低、中、高分别各经过40—60分钟回转窑焙烧产出焙烧料；并进行除氟处理，低温煅烧可以除去锂云母中的大部氟，而中温煅烧在去除余下的氟后还能对锂云母的层状结构进行初步的裂解，而高温煅烧可使锂云母的层状结构得到充分裂解，从而使锂云母原料中的各金属元素得到充分的分离出来，即对残留于锂云母原料中的氟进一步除去；

[0045] 在步骤3)的二次湿式球磨浸出的工艺中，对焙烧料加温度为45℃水，即温热水在球磨机中浸出，控制水和焙烧料的液固比为0.8:1，形成含硫酸盐的固液混合溶液；过滤分离混合溶液，过滤、除渣得滤液即浸出液，在对过滤分离混合溶液进行过滤除渣处理过程中，可按现有技术的方案通过加入稀硫酸溶液来控制浸出液的pH值，从而保证控制制备的浸出液中的硫酸锂溶液中的Li+浓度≥12g/l。

[0046] 按以上配方每吨锂云母能耗为230—300立方米天然气，回转窑烟气经过旋风收尘、布袋收尘、洗涤、吸收塔吸收可达排放。各稀有金属的提取率见表2。

[0047] 实施例2：

[0048] 本实施例除下述说明之外未说明之处均与实施例1相同，

[0049] 本实施例的步骤1)所述干式球磨混合原料各质量组分组成为锂云母67 wt%，硫酸钾13wt%，石灰石3 wt%，硫酸钙17 wt %混合后和工业废渣料0.1-0.5 wt%。在中高温为820℃—960℃的焙烧温度下，经过40—60分钟回转窑焙烧产出焙烧料。所述工业废渣料的主要组分含量组成为CaO 25wt%，MgO 7 wt%，SO_4^{2-} 35t%，CuO 0.1 wt%，Na_2O 5 wt%，K_2O 0.1 wt%，三氧化二铁10 wt%，余量是SiO_2。在步骤3)的二次湿式球磨浸出的工艺中，对焙烧料加温度为35℃水，即温热水在球磨机中浸出，控制水和焙烧料的液固比为1:1， 控制制备的浸出液中的硫酸锂溶液中的Li+浓度20g/l。

[0050] 实施例3：

[0051] 本实施例除下述说明之外未说明之处均与实施例1相同，

[0052] 本实施例的步骤1)所述干式球磨混合原料各质量组分组成为：锂云母67 wt%，硫酸钾13wt%，硫酸钙20 wt%，工业废渣料0 wt%。

[0053] 在中、高温为860℃—960°C的焙烧温度下，即中温最低不低于860℃的温度下进行煅烧，而高温的最高温度为不超过960℃的温度下进行，经过40—60分钟回转窑焙烧产出焙烧料。

[0054] 在步骤3)的二次湿式球磨浸出的工艺中，对焙烧料加温度为50℃水，即温热水在球磨机中浸出，控制水和焙烧料的液固比为0.9:1，控制制备的浸出液中的硫酸锂溶液中的Li+浓度18/l。

[0055] 实施例4：

[0056] 本例为对照例，本实施例采用现有的窑炉煅烧对锂云母和硫酸钾原料进行煅烧，煅烧后的煅烧料，再用水浸处理，从而提取锂云母原料中的稀有金属元素。具体方法如下：

[0057] 将锂云母粉碎至400目左右，置于回转式炉窑中，于800℃左右的温度下煅烧，以除去大部分氟，煅烧3-4小时；再酸浸除氟，取上述锂云母粉，进行湿式球磨，按一定的固、液质量比，加入水或稀硫酸再进一步的进行浸煮，浸煮过程中不断搅拌，充分反应。同时将反应釜内的含有氢氟酸水蒸气抽出，经冷凝后变成液态溶液，回收。现有技术方案只进行湿式球磨，而不进行干式球磨，同时只使用硫酸钾作为焙烧料，而不添加其他料进行焙烧，硫酸钾的使用量大量增加上拾倍以上，按1吨锂云母使用达到500公斤的硫酸钾，即硫酸钾的用量远远超过了理论用量。

[0058] 本实施例本步采用的工艺条件是：

[0059] 锂云母与和水或稀硫酸固、液质量比为1:3；

[0060] 反应温度为125℃；

[0061] 其余步骤与实施例1基本相同，制得的硫酸锂溶液产品，分离的滤液回收循环使用。经检测计算，采用本例各稀有元素的浸出率见表2。

[0062] 表2

[0063]

1.	2. Li浸出率/%	3. Rb浸出率/%	4. Cs浸出率/%
5. 1	6. 93. 03	7. 84.02	8. 80.23
9. 2	10. 96.01	11. 83.06	12. 79.08
13. 3	14. 95.20	15. 83.04	16. 80.12
17. 4	18. 84.08	19. 73.05	20. 72.04

[0064] 说明：表1，为使用本发明方法与采用现有技术对锂云母原料进行焙烧制备硫酸锂溶液及对各稀有金属元素浸出率的比较。

[0065] 表2中1，2，3是采用本发明方法与原料配比对锂云母原料中各稀有元素提取的浸出率；

[0066] 4为对照例，是采用现有技术对锂云母原料进行煅烧后所提取的各稀有元素提取的浸出率。

[0067] 从表2的结果可以看出采用本发明对锂云母原料进行煅烧后提取制备硫酸锂溶液及对各稀有金属的提取率较以照组的高出近10个百分点以上。

[0068] 从本发明实际使用结果对比看较现有的技术，本发明硫酸钾的用量大幅度减少，从而降低了企业生产成本，同时减小锂云母制备硫酸锂或其他锂盐的过程中，对环境的压力。

[0069] 需要说明的是：以上本发明所公开的上述的技术方案，非对其限制；尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围，其均应涵盖在本发明的权利要求和说明书的范围当中。