(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114988438 A
(43)申请公布日 2022.09.02

(21)申请号 202210642303.8

(22)申请日 2022.06.08

(71)申请人 瑞坤工程咨询(杭州)有限公司
地址 310000 浙江省杭州市西湖区学院路102号2幢7楼711室

(72)发明人 桂祖晟

(74)专利代理机构 北京金智普华知识产权代理有限公司 11401
专利代理师 叶盛

(51)Int.Cl.
C01D 15/08(2006.01)
C01B 7/03(2006.01)

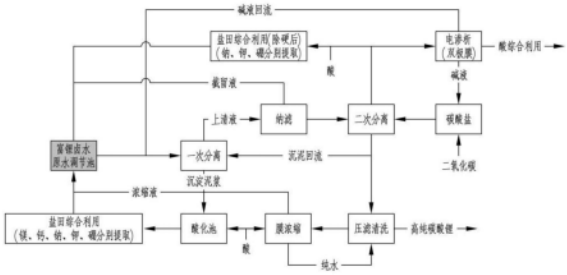
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种碳酸锂循环提锂工艺

(57)摘要

本发明涉及有色金属冶金技术领域，尤其涉及一种碳酸锂循环提锂工艺，包括有如下步骤：将富锂卤水进入一次分离罐后与碱液、回流碳酸锂泥浆充分搅拌，清液抽吸，泥浆外排，经一次分离后，卤水中的大部分镁、钙离子被去除，为后续二次分离固体中提高锂含量提创造有利条件；将s1步骤中的清液经纳滤进入二次分离罐与碳酸盐混合充分均匀搅拌，清液抽吸，混浊液被截留浓缩为泥浆，经二次分离后滤水中的锂离子以碳酸锂形式沉淀，实现锂离子与钾、钠可溶性离子分离；将s2步骤中浓缩泥浆部分回流至s1步骤中，用于卤水中硬度的去除；其余部分进入清洗式压滤使得碳酸锂泥浆固态化，本发明提锂工艺在常温情况下进行，可连续自动化生产，劳动环境友善。



CN 114988438 A

1.一种碳酸锂循环提锂工艺，其特征在于：包括有如下步骤：

s1、将富锂卤水进入一次分离罐后与碱液、回流碳酸锂泥浆充分搅拌，清液抽吸，泥浆外排，经一次分离后，卤水中的大部分镁、钙离子被去除，为后续二次分离固体中提高锂含量提创造有利条件；

s2、将s1步骤中的清液经纳滤进入二次分离罐与碳酸盐混合充分均匀搅拌，清液抽吸，混浊液被截留浓缩为泥浆，经二次分离后滤水中的锂离子以碳酸锂形式沉淀，实现锂离子与钾、钠可溶性离子分离；

s3、将s2步骤中浓缩泥浆部分回流至s1步骤中，用于卤水中硬度的去除；其余部分进入清洗式压滤使得碳酸锂泥浆固态化，并通过纯水清洗去除可溶性的离子。

2.如权利要求1所述的一种碳酸锂循环提锂工艺，其特征在于：将所述s2步骤中的二次分离后清液酸化排入既有盐田除硬后端工艺，浓缩提取钾、钠、硼的过程中锂得到逐步浓缩，再次回收利用；另一部分进入双极膜电渗析产生副产品盐酸、碱液，部分碱液与二氧化碳混合，形成可溶性碳酸盐；该步骤充分利用了提锂后卤液产生盐酸、碱液、碳酸盐以用于系统内药剂使用，使得本系统基本无需外加药剂。

3.如权利要求1所述的一种碳酸锂循环提锂工艺，其特征在于：将所述s1步骤中的泥浆与盐酸混合后形成溶解性溶液，排放至既有盐田综合利用；通过该步骤沉泥得到了综合利用，少量随沉泥排放的低浓度锂离子经盐田综合多次浓缩，也逐步富集，再次回收利用。

4.如权利要求1所述的一种碳酸锂循环提锂工艺，其特征在于：将所述s3步骤中清洗式压滤的压滤清洗液排水经反渗透处理，反渗透截留液进入一次分离罐做锂回收，透过液用于压滤干泥清洗，在反渗透进水侧中加入了少量的酸，以避免浓缩结垢，通过反渗透循环，实现纯水系统自给，节约水资源。

5.如权利要求1所述的一种碳酸锂循环提锂工艺，其特征在于：所述s3步骤中可溶性的离子包括但不限于钾、钠离子。

6.如权利要求1所述的一种碳酸锂循环提锂工艺，其特征在于：所述s2步骤中纳滤使用的分离膜主要用于截留钙、镁离子，包括但不限于纳滤膜、电渗析离子交换膜、树脂吸附。

一种碳酸锂循环提锂工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及有色金属冶金技术领域，尤其涉及一种碳酸锂循环提锂工艺。

背景技术

[0002] 锂在自然界主要存在形式有：封闭盆地盐水58％；伟晶岩(包括富含锂的花岗岩)26％；锂黏土占7％；其他(包括油田盐水，地热盐水)等共占9％。经过多年的工艺摸索，逐步形成了吸附法、沉淀法、萃取法、电渗析、纳滤、电化学等多工艺并举的技术路线。

[0003] (1)吸附法

[0004] 工艺原理：在提锂过程中，锂离子被具有高锂离子选择性的吸附剂捕获，然后在洗脱剂作用下洗脱抽离出锂离子，从而实现与其它杂质离子分离的目的。铝盐吸附剂具有高选择性和较大的锂离子吸附容量，已成功应用于工业生产。锂离子洗脱后出现的空位表现出锂离子的记忆效应，可以选择性地吸附含锂卤水中的锂。吸附剂由于锂离子进入氢氧化铝晶格，占据八面体孔，而较大的碱、碱土金属离子由于空间效应而不能进入，虽然镁离子半径与锂离子相近，但镁离子很容易与水分子结合形成复合离子，使得离子半径大大增加，实现镁和锂的分离。优缺点及适用性：优点是在高镁锂盐湖卤水提锂工艺过程中，吸附法提锂生产效率高，具有较大的发展和推广潜力。但现有的吸附剂均存在不同程度的循环性差，溶损严重、选择性弱等弊端，如何制备出经济性高、吸附容量大、使用周期长的吸附剂是未来的重点。

[0005] (2)沉淀法

[0006] 工艺原理：沉淀法是盐湖卤水提锂中最为常见的一种方法，含锂卤水首先从地下泵入一个大型露天池塘，然后通过太阳能蒸发和风力浓缩，以获得适当的锂浓度～6000ppm。沉淀过程伴随着连续蒸发池中的连续蒸发，以去除浓缩盐水中的各种共存离子。钠离子和钾离子可以通过高于每个饱和点的沉淀去除，硼酸盐可以通过使用脂肪醇的溶剂萃取去除。残余的镁离子、钙离子和硫酸盐可以用氢氧化钙、碳酸钠、草酸盐和氯化钡来沉淀，从而使锂离子以锂盐的形式析出。沉淀法主要适合低镁锂比的盐湖卤水提锂。优缺点及适用性：优点是操作简单，使用天然太阳能和廉价的沉淀试剂在工业应用中是一种具有成本效益的方法。缺点在于：1、传统的沉淀方法导致锂回收率低，蒸发-沉淀过程非常耗时，需要12-24个月才能完成提取。2、蒸发过程强烈依赖于一般气候和特殊天气条件，需要很大的占地面积。3、化学沉淀过程一般通过添加氯化铝或纯碱，以铝酸锂或碳酸锂的形式沉淀锂，这不仅消耗化学物质，而且消耗额外的水。盐湖卤水通常出现在高海拔地区和降雨量很少的地区。4、沉淀法不适用高镁锂比卤水中提取锂。

[0007] (3)电渗析

[0008] 工艺原理：在电场作用下溶液中带电粒子可以通过膜而迁移，如果用一价选择性离子交换膜，则可以将卤水中镁、锂分离。将含镁锂的卤水通过电渗析器后，使用离子交换膜在电场力的作用下，利用镁锂离子化合价和离子半径的不同，使卤水中的镁、锂离子得到迁移，锂、纳等一价离子透过膜，镁、钙等二价离子被离子交换膜所隔离，得到氯化锂溶液；

随后再经过深度除杂浓缩，最后进行沉淀得到碳酸锂。电渗析技术在高镁锂比盐湖卤水提锂中的应用具有重要意义。优缺点及适用性：优点适用于镁锂比较高的盐湖卤水，纯物理分离操作，操作简单，不污染环境；缺点是工艺要求对水质要求较高，需要前期的预处理系统成本较高。此外电场作用下会产生氢气和氢氧根，氢氧化镁的沉淀会覆盖离子交换膜影响膜的效率，需要经常拆洗膜，膜的维护成本高。

[0009] (4)纳滤膜

[0010] 工艺原理：纳滤法提锂是根据纳滤膜的截留分子量和膜孔径对单价无机盐截留效果特异性对盐湖中镁、锂分离。再通过反渗透对富锂液相进行浓缩，浓缩后的富锂液相用于生产碳酸锂，富含其他离子的浓液则外排至尾液池，经过蒸发浓缩排入盐田再回收利用。优缺点及适用性：纳滤膜具有能耗低、操作简单、分离能力强等优点。缺点在于由于膜污染，纳滤膜经过长时间的过滤后，其分离性能和渗透通量都直接下降。在实际操作中，由于纳滤膜虽然盐湖卤水中镁锂比明显降低，但不能完全分离镁和锂。因此高镁锂比盐湖中纳滤膜还不能直接用于镁锂分离，纳滤膜法的应用主要是和其他分离方法连用。

[0011] (5)萃取

[0012] 工艺原理：溶剂萃取法原理是相似相溶，就是指将与卤水(水相)不互溶且密度不小于水的有机溶剂(称为萃取剂或有机相)混合接触，在物理过程(溶解、分离)或化学反应(络合物、螯合物)作用下将卤水中所需组分萃取转移到有机相中，再通过反萃取将所需组分从有机溶剂中萃取水相的过程。首先，盐湖卤水萃取形成两相，杂质离子留在水相中，锂离子转移到有机相。其次，对有机相锂进行反萃，并进行了汽提试验。同时，在提取阶段，循环有机相进行再利用。通过蒸发提纯富锂溶液，得到纯锂溶液，并将污染物作为固体颗粒沉淀去除溶解杂质。最后，以碳酸钠为沉淀剂，将锂作为碳酸锂沉淀。优缺点及适用性：溶剂萃取法具有成本低、操作简单、效率高等优点，适用于较高镁锂比盐湖卤水中提取卤水中的锂，从而使得镁和锂分离。缺点在于易腐蚀设备管道，同时萃取剂的排放会对环境造成比较大的污染。

[0013] (6)煅烧

[0014] 工艺原理：利用含锂氧化镁中的氧化镁和碳酸锂镁不溶于水，用水浸取氧化镁可以达到锂镁分离的目的。优缺点及适用性：化学原理上可行且最早实现产业化的技术路线之一，但该工艺因技术路线原因对设备要求较高，导致投资成本过高。且煅烧工艺需要消耗较大的热量，能源消耗大，产生有毒有害尾气，环境污染严重。

[0015] 尽管盐卤提锂方法众多，但各自存在一定程度的不足。因此，研究者们一直在努力研究开发低资源消耗、生产环境健康、环境友好的盐湖卤水提锂技术，同时要求该技术具有适用性强、产品纯度高的特点。

发明内容

[0016] (一)要解决的技术问题

[0017] 解决尽管盐卤提锂方法众多，但各自存在一定程度的不足，因此，研究者们一直在努力研究开发低资源消耗、生产环境健康、环境友好的盐湖卤水提锂技术，同时要求该技术具有适用性强、产品纯度高的特点。本发明提供了一种碳酸锂循环提锂工艺。

[0018] (二)技术方案

[0019] 本发明的目的在于提供一种碳酸锂循环提锂工艺，该工艺低资源消耗、生产环境健康、环境友好，同时具有适用性强、产品纯度高的特点。是一种先进的、高品质提锂技术，具体技术方案如下：

[0020] 一种碳酸锂循环提锂工艺，包括有如下步骤：

[0021] s1、将富锂卤水进入一次分离罐后与碱液、回流碳酸锂泥浆充分搅拌，清液抽吸，泥浆外排，经一次分离后，卤水中的大部分镁、钙等离子被去除，为后续二次分离固体中提高锂含量创造有利条件；

[0022] s2、将s1步骤中的清液经纳滤进入二次分离罐与碳酸盐混合充分均匀搅拌，清液抽吸，混浊液被截留浓缩为泥浆，经二次分离后滤水中的锂离子以碳酸锂形式沉淀，实现锂离子与钾、钠可溶性离子分离，提升碳酸锂纯度；

[0023] s3、将s2步骤中浓缩泥浆部分回流至s1步骤中，用于卤水中硬度的去除；其余部分进入清洗式压滤使得碳酸锂泥浆固态化，并通过纯水清洗去除可溶性的离子。

[0024] 作为优选的技术方案，将s2步骤中的二次分离后清液酸化排入既有盐田除硬后端工艺，浓缩提取钾、钠、硼的过程中锂得到逐步浓缩，再次回收利用；另一部分进入双极膜电渗析产生副产品盐酸、碱液，部分碱液与二氧化碳混合，形成可溶性碳酸盐；该步骤充分利用了提锂后卤液产生盐酸、碱液、碳酸盐以用于系统内药剂使用，使得本系统基本无需外加药剂。

[0025] 作为优选的技术方案，将s1步骤中的泥浆与盐酸混合后形成溶解性溶液，排放至既有盐田综合利用；通过该步骤沉泥得到了综合利用，少量随沉泥排放的低浓度锂离子经盐田综合多次浓缩，也逐步富集，再次回收利用。

[0026] 作为优选的技术方案，将s3步骤中清洗式压滤的压滤清洗液排水经反渗透处理，反渗透截留液进入一次分离罐做锂回收，透过液用于压滤干泥清洗，在反渗透进水侧中加入了少量的酸，以避免浓缩结垢，通过反渗透循环，实现纯水系统自给，节约水资源。

[0027] 作为优选的技术方案，s3步骤中可溶性的离子包括但不限于钾、钠离子。

[0028] 作为优选的技术方案，s2步骤中纳滤使用的分离膜主要用于截留钙、镁等二价及更高价位离子，包括但不限于纳滤膜、电渗析离子交换膜、树脂吸附等。

[0029] (三)有益效果

[0030] 本发明的有益效果在于：

[0031] 1、本发明低资源消耗：本发明具有沉淀法的特征和优点、但所使用药剂除二氧化碳为外来添加外，其余药剂、纯水均为自身产生，内部循环，不使用外部药剂。资源消耗低。

[0032] 2、本发明生产环境卫生：本发明为常温环境下，液体内部闭式循环连续生产，相对于煅烧法和萃取法，无粉尘、无对人体有害的有毒、有害物质使用和产生。整体生产环境卫生。

[0033] 3、本发明环境友好：本发明消耗二氧化碳、只产生产品、不对外排放任何物质。本发明与盐田现有综合利用工艺相结合，做到所有资源充分利用，属于环境友好的方法。

[0034] 4、本发明适应性强：本发明既适合于低镁锂比的卤水、亦适用于高镁、高钙性卤水，对其他离子抗干扰性较强，只要锂离子浓度达到经济开采含量，则无其他特殊要求，工艺适应性强。

[0035] 5、本发明产品纯度高：本发明利用了碱性条件下碳酸锂溶解度远大于氢氧化镁和

碳酸钙的特点，采用了产品碳酸锂泥浆作为回流液去除钙、镁离子，避免了系统内锂离子流失，加大了产品中锂与其他离子的比值，从而获得了更高纯度的碳酸锂产品。

[0036] 6、本发明生产成本低：本发明生产原料为卤水、无需外购药剂、能耗仅为电能。工艺流程简单、生产环境温和、无特别药剂和材料，可全自动化运行，因此生产成本较低。

附图说明

[0037] 为了更清楚地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地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅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。

[0038] 图1是本发明的工艺路线图；

具体实施方式

[0039] 结合附图对本发明一种碳酸锂循环提锂工艺，做进一步说明，下面结合实施例对本发明作进一步详述：

[0040] 本发明的生产原材料除富锂卤水、二氧化碳和电能外无需其他物质，主产品为碳酸锂、副产品为盐酸。本发明的具体实施方案包括如下步骤：

[0041] s1、将富锂卤水进入一次分离罐后与碱液、回流碳酸锂泥浆充分搅拌均匀，清液抽吸，泥浆外排，经一次分离后，卤水中的大部分镁、钙离子被去除，为后续二次分离固体中提高锂含量提创造有利条件；

[0042] s2、将s1步骤中的清液经纳滤进入二次分离罐与碳酸盐混合充分均匀搅拌，清液抽吸，混浊液被截留浓缩为泥浆，经二次分离后滤水中的锂离子以碳酸锂形式沉淀，实现锂离子与钾、钠等可溶性离子分离；

[0043] s3、将s2步骤中浓缩泥浆部分回流至s1步骤中，用于卤水中硬度的去除；其余部分进入清洗式压滤使得碳酸锂泥浆固态化，并通过纯水清洗去除可溶性的离子。

[0044] 进一步的，将s3清洗排放液、滤清液加入少量酸调质后进入反渗透系统，反渗透浓液排入原水调节池，产水回用于压滤式清洗系统。

[0045] 需要说明的是，将s2步骤中纳滤截留液S3回流至原水调节池。

[0046] 进一步的，将s2步骤中抽吸清液酸化排入既有盐田除硬后端工艺，浓缩提取钾、钠、硼的过程中锂得到逐步浓缩，再次回收利用；另一部分进入双极膜电渗析产生副产品盐酸、碱液，部分碱液与二氧化碳混合，形成可溶性碳酸盐；该步骤充分利用了提锂后卤液产生盐酸、碱液、碳酸盐以用于系统内药剂使用，满足系统内部药剂使用的同时，产生副产品盐酸。

[0047] 需要说明的是，s1步骤中的沉淀泥浆与盐酸混合后形成溶解性溶液，排放至既有盐田综合利用；通过该步骤沉泥得到了综合利用，少量随沉泥排放的低浓度锂离子经盐田综合多次浓缩，也逐步富集，再次回收利用。

[0048] 需要说明的是，本发明富锂卤水与现有卤水综合利用相结合，利用碱性条件下用碳酸锂溶解度远大于氢氧化镁和碳酸钙的特点，一次分离在碱性条件下用碳酸锂泥浆作为回流液去除钙、镁离子，避免了系统内锂离子流失。泥浆回流导致溶液中的锂镁比大幅上

升，确保了产品碳酸锂的高纯品度。系统中的清洗纯水、所需酸碱均来自系统本身，大幅降低了提锂过程中的药剂使用量。

[0049] 需要说明的是，实施例使用高硬(钙、镁)低锂盐湖卤水，一般要求锂离子浓度在250mg/L以上，对钙镁浓度无具体限制。

[0050] 本实施例富锂浓水主要离子含量如下：锂2.642g/L、钠3.716g/L、钾18.360g/L、钙150.360g/L、镁33.099g/L、氯390.40g/L。常温20℃左右。

[0051] 富锂卤水与二次分离泥浆(含碳酸锂约25％)1:2混合进入一次分离罐，并加碱调整PH值至12，搅拌均匀后过滤。滤清液中锂≥24.72g/L、钙≤5mg/L、镁≤1mg/L。

[0052] 将滤清液泵压至纳滤膜过滤，10％的截留液回流至原水池，90％的透过液进入二次分离池，透过液中锂≥24.72g/L、钙≤2.5mg/L、镁≤0.5mg/L。

[0053] 二次分离罐中加入经系统回流碱液制成的碳酸盐溶液(主要为碳酸钠和碳酸钾)碳酸钠搅拌，形成碳酸锂浆液，过滤并用纯水清洗烘干。得碳酸锂100g，钙≤15mg、镁≤5mg。

[0054] 综上所述，本发明提锂工艺是一种低资源消耗、生产环境健康、环境友好的先进性生产工艺。该工艺还具有适用性强、产品纯度高的特点。

[0055] 上面的实施例仅仅是对本发明的优选实施方式进行描述，并非对本发明的构思和范围进行限定，在不脱离本发明设计构思的前提下，本领域普通人员对本发明的技术方案做出的各种变型和改进，均应落入到本发明的保护范围，本发明请求保护的技术内容，已经全部记载在权利要求书中。

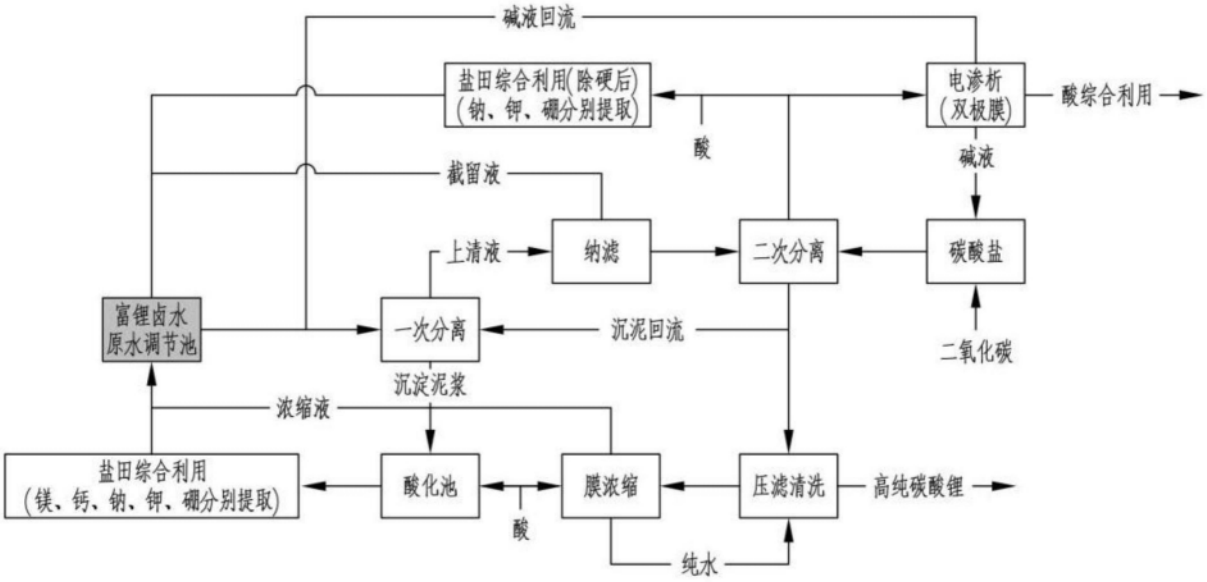

碱液回流
盐田综合利用(除硬后)
(钠、钾、硼分别提取)
电渗析
(双极膜)
酸综合利用
酸
碱液
截留液
上清液
纳滤
二次分离
碳酸盐
富锂卤水
原水调节池
一次分离
沉泥回流
二氧化碳
沉淀泥浆
浓缩液
盐田综合利用
(镁、钙、钠、钾、硼分别提取)
酸化池
膜浓缩
压滤清洗
高纯碳酸锂
酸
纯水

图1