



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113772696 A

(43) 申请公布日 2021.12.10

(21) 申请号 202111057903.X

(22) 申请日 2021.09.09

(71) 申请人 四川顺应动力电池材料有限公司

地址 620010 四川省眉山市东坡区眉山高
新技术产业园区金华路1号(72) 发明人 赵林 何永 但勇 金长浩 高波
宋世杰 刘芸秀(74) 专利代理机构 北京市广友专利事务所有限
责任公司 11237

代理人 张仲波

(51) Int. Cl.

C01D 15/02 (2006.01)

C01D 15/08 (2006.01)

C01F 5/02 (2006.01)

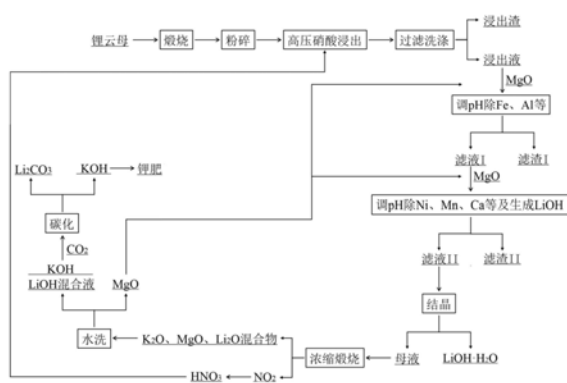
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种采用硝酸加压法处理锂云母生产多种
锂产品的方法

(57) 摘要

本发明公开一种采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法,属于矿物资源综合利用技术领域。该方法以硝酸为溶剂介质,在加压条件下对锂云母煅烧物料进行浸出反应,并通过化学沉淀及蒸发结晶获得单水氢氧化锂产品;结晶母液经浓缩煅烧后的产物用于制备碳酸锂、氧化镁、硝酸和钾肥产品。本发明能够同时制备出单水氢氧化锂、碳酸锂两种锂产品及氧化镁附产品,突破了现有锂云母提锂工艺仅能生产单一锂产品的局限;并且,本发明实现了酸碱介质氧化镁和硝酸的循环利用,改善了传统锂云母处理工艺中存在的产渣量大的问题,降低了工艺生产成本,增大了产品附加值,最大程度实现了锂云母的资源化利用,同时,整体工艺简单高效,易于实现工业化生产。



1. 一种采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤S1:将锂云母与适量的水混合均匀,在900-1300℃温度下煅烧2-3h;

步骤S2:将步骤S1中得到的煅烧物料进行粉碎,将粉碎后的物料与适量的水混合均匀,然后再加入适量硝酸,在加压条件下浸出2-6h,反应结束后对得到的固液混合物进行过滤、洗涤,得到浸出液和浸出渣;

步骤S3:向步骤S2中得到的浸出液中加入MgO,调节其pH值至3.5-6.0,在40-80℃温度下充分搅拌,反应结束后静置、过滤,得到滤液I和滤渣I;

步骤S4:向步骤S3中得到的滤液I中加入MgO,调节其pH值至10-14,在40-80℃温度下充分搅拌,反应结束后静置、过滤,得到滤液II和滤渣II;

步骤S5:将步骤S4中得到的滤液II进行蒸发结晶,得到LiOH·H₂O产品和结晶母液;

步骤S6:将步骤S5中获得的结晶母液浓缩后进行煅烧,将煅烧产物经水洗得到含LiOH和KOH的混合液及MgO副产品,向该混合液中通入CO₂进行碳化反应,然后经洗涤、过滤,得到的滤渣干燥后即得到Li₂CO₃产品。

2. 根据权利要求1所述的采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法,其特征在于,步骤S1中所述锂云母和水混合的液固比为1:0.1-0.5。

3. 根据权利要求1所述的采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法,其特征在于,步骤S2中所述煅烧物料粉碎至最大粒径小于48μm;所述粉碎后的物料和水混合的液固比为2.5-6:1。

4. 根据权利要求1所述的采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法,其特征在于,步骤S2中所述硝酸为质量浓度60%以上的浓硝酸,硝酸的加入量按硝酸与锂云母中Fe、Mn、Al、Li元素反应所需理论量的100-150%计,浸出反应的温度为130-180℃,浸出反应压力为0.2-1.2Mpa。

5. 根据权利要求1所述的采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法,其特征在于,步骤S3中所述搅拌时间为0.5-4h。

6. 根据权利要求1所述的采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法,其特征在于,步骤S4中所述搅拌时间为0.5-4h。

7. 根据权利要求1所述的采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法,其特征在于,步骤S5中结晶温度为30-60℃。

8. 根据权利要求1所述的采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法,其特征在于,步骤S6中所述煅烧温度为400-600℃;所述煅烧产物包括K₂O、MgO及Li₂O固体混合物和NO₂。

9. 根据权利要求1所述的采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法,其特征在于,步骤S6中所述过滤得到的滤液为KOH溶液。

10. 根据权利要求1所述的采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法,其特征在于,步骤S6还包括煅烧产物中得到的NO₂用于制备硝酸,所制备的硝酸返回步骤S2循环使用;煅烧产物中得到的MgO返回步骤S3和步骤S4循环使用;过滤后得到的KOH滤液用于制备钾肥产品。

一种采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法

技术领域

[0001] 本发明属于矿物资源综合回收利用技术领域,特别涉及一种采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法。

背景技术

[0002] 目前,锂资源是新能源汽车、储能、受控热核反应、电子信息等战略性领域中至关重要的原料,其中,碳酸锂和氢氧化锂是非常重要的锂资源,其余锂资源基本都是其衍生物。2019年,我国已成为世界第一锂资源消费国,但锂资源主要依赖于进口。尽管从盐湖获得锂资源因其较低的成本已成为世界各地的热门来源,但在我国的盐湖中镁锂比较高,从盐湖中提锂的难度系数较大。在我国,大多数锂产品是由锂矿物制成。因此,研究从锂矿石中获取锂资源减轻我国对进口锂资源的依赖十分重要。

[0003] 锂云母是重要的锂矿石资源之一,不仅含有十分丰富的锂元素,还含有钾、钠、铝等多种有价值的金属和非金属元素,因此,综合开发锂云母提锂制备一系列锂产品具有极高的经济价值。

[0004] 现有锂云母提锂工艺主要有硫酸法、硫酸盐焙烧法、氯化物焙烧法、石灰石焙烧法及压煮法。但这些工艺均存在无法将浸出锂云母的原料进行循环利用,产渣量巨大,且偏重单一锂产品的生产,原料的综合利用率低等一系列问题。

发明内容

[0005] 针对传统锂云母提锂工艺中存在的产渣量大、仅生产单一锂产品、原料综合利用率低等技术问题,本发明提供了一种采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法。该方法以硝酸为溶剂介质,在加压条件下对锂云母煅烧物料进行浸出反应,并通过化学沉淀及蒸发结晶获得单水氢氧化锂产品;结晶母液经浓缩煅烧后的产物用于制备碳酸锂、氯化镁、硝酸和钾肥产品。本发明所公开的上述方法实现了酸碱介质氧化镁和硝酸的循环利用,改善了传统锂云母处理工艺中存在的产渣量大的问题,降低了工艺生产成本,增大了产品附加值,最大程度实现了锂云母的资源化利用,同时,整体工艺简单高效,易于实现工业化生产。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提供如下技术方案:

[0007] 一种采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤S1:将锂云母与适量的水混合均匀,在900-1300℃温度下煅烧2-3h;

[0009] 步骤S2:将步骤S1中得到的煅烧物料进行粉碎,将粉碎后的物料与适量的水混合均匀,然后再加入适量硝酸,在加压条件下浸出2-6h,反应结束后对得到的固液混合物进行过滤、洗涤,得到浸出液和浸出渣;

[0010] 步骤S3:向步骤S2中得到的浸出液中加入MgO,调节其pH值至3.5-6.0,在40-80℃温度下充分搅拌,反应结束后静置、过滤,得到滤液I和滤渣I;

[0011] 步骤S4:向步骤S3中得到的滤液I中加入MgO,调节其pH值至10-14,在40-80℃温度

下充分搅拌,反应结束后静置、过滤,得到滤液II和滤渣II;

[0012] 步骤S5:将步骤S4中得到的滤液II进行蒸发结晶,得到 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 产品和结晶母液;

[0013] 步骤S6:将步骤S5中获得的结晶母液浓缩后进行煅烧,将煅烧产物经水洗得到含 LiOH 和 KOH 的混合液及 MgO 附产品,向该混合液中通入 CO_2 进行碳化反应,然后经洗涤、过滤,得到的滤渣干燥后即得到 Li_2CO_3 产品。

[0014] 进一步的,步骤S1中所述锂云母和水混合的液固比为1:0.1-0.5。

[0015] 该步骤中,水参与了煅烧过程所发生的化学反应,让锂云母中的氟以氟化氢的形式挥发出来,便于回收利用。

[0016] 进一步的,步骤S2中所述煅烧物料粉碎至最大粒径小于 $48\mu\text{m}$;所述粉碎后的物料和水混合的液固比为2.5-6:1。

[0017] 进一步的,步骤S2中所述硝酸为质量浓度60%以上的浓硝酸,硝酸的加入量按硝酸与锂云母中 Fe 、 Mn 、 Al 、 Li 元素反应所需理论量的100-150%计,浸出反应的温度为 $130-180^\circ\text{C}$,浸出反应压力为0.2-1.2Mpa。

[0018] 该步骤中,通过硝酸加压浸出,让反应速度更快,主要元素锂的反应更彻底,可进一步提高锂的浸出率和收率。该过程生产的浸出渣主要成分为不溶性硅酸盐。

[0019] 进一步的,步骤S3中所述搅拌时间为0.5-4h。

[0020] 该步骤中,滤液I的主要成分为硝酸锂、硝酸钾、硝酸锰和硝酸镁等,滤渣I的主要成分为氢氧化铁、氢氧化铝和硅酸盐等

[0021] 进一步的,步骤S4中所述搅拌时间为0.5-4h。

[0022] 该步骤中,滤液II的主要成分为硝酸锂、硝酸钾和硝酸镁等,滤渣II的主要成分为氢氧化锰、其它微量的不溶性氢氧化物、磷酸盐和硅酸盐等。

[0023] 进一步的,步骤S5中结晶温度为 $30-60^\circ\text{C}$ 。

[0024] 进一步的,步骤S6中所述煅烧温度为 $400-600^\circ\text{C}$;所述煅烧产物包括 K_2O 、 MgO 及 Li_2O 固体混合物和 NO_2 。

[0025] 进一步的,步骤S6中所述过滤得到的滤液为 KOH 溶液。

[0026] 进一步的,步骤S6还包括煅烧产物中得到的 NO_2 用于制备硝酸,所制备的硝酸返回步骤S2循环使用;煅烧产物中得到的 MgO 返回步骤S3和步骤S4循环使用;过滤后得到的 KOH 滤液用于制备钾肥产品。

[0027] 与现有技术相比,本发明技术方案的有益效果是:

[0028] (1) 本发明采用硝酸加压法处理锂云母,在保证锂的高浸出率的同时,还能将工艺中用到的酸碱介质(氧化镁和硝酸)实现再生及循环利用,与锂云母传统处理工艺相比,本发明极大地改善了传统工艺渣量大的问题,降低了工艺原料成本;

[0029] (2) 本发明能够同时制备出单水氢氧化锂和碳酸锂两种锂产品及附产品氧化镁,其中70%左右为单水氢氧化锂产品,30%左右为碳酸锂产品,附产品氧化镁循环使用,突破了现有锂云母提锂工艺仅能生产单一锂产品的局限;

[0030] (3) 本发明还同时副产钾肥产品,最大程度实现了锂云母的资源化利用;

[0031] (4) 本发明所使用的物料均是常见工业化产品,易于采购其价格低廉,同时整个工艺流程简单,能够实现规模化生产。

附图说明

[0032] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例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。

[0033] 图1为本发明所述采用硝酸加压法处理锂云母生产多种锂产品的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0034] 为使本发明要解决的技术问题、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图及具体实施例进行详细描述。

[0035] 实施例1-3中所处理的锂云母原料的化学元素成分分析结果见表1。

[0036] 表1锂云母的化学元素成分分析结果

[0037]	锂云母	Si	Fe	Mn	Al	P	Li	F	K
	wt%	29.30%	0.675%	0.692%	12.0%	0.133%	1.38%	2.17%	9.1%

[0038] 实施例1

[0039] 一种硝酸加压浸出处理锂云母生产多种锂产品的方法具体包括以下步骤:

[0040] 步骤1:将锂云母和水按质量比1:0.3混合均匀后,在900℃下进行煅烧3h。

[0041] 步骤2:将步骤1的煅烧物料进行粉碎,控制煅烧物料的最大粒径小于48μm,按液固质量比3:1将水和煅烧物料混合搅拌均匀,然后加入理论量110%的硝酸,并在温度为150℃条件下加压浸出反应3h,浸出反应压力为0.8Mpa,反应后的固液混合物进行过滤洗涤,得到浸出液和浸出渣。

[0042] 步骤3:在步骤2过滤所得的浸出液中加入MgO,将浸出液的pH调至3.5,搅拌1h,反应温度为60℃,然后过滤洗涤,得到滤液I和滤渣I。

[0043] 步骤4:在步骤3获得的滤液I中继续加入MgO,将滤液I的pH调至12,搅拌1h,反应温度为60℃,然后过滤洗涤,得到滤液II和滤渣II,滤液II用于制备多种锂产品、钾肥及硝酸。

[0044] 步骤5:在温度为50℃条件下,将步骤4所得的滤液II进行蒸发结晶处理得到LiOH·H₂O产品和结晶母液。

[0045] 步骤S6:将步骤S5中获得的结晶母液浓缩后在500℃条件下进行煅烧,将煅烧产物经水洗得到含LiOH和KOH的混合液及MgO副产品,向该混合液中通入CO₂进行碳化反应,然后经过滤洗涤,得到的滤渣干燥后即得到Li₂CO₃产品。煅烧过程中产生的NO₂用于制备HNO₃,碳化母液为KOH溶液,可用于制备钾肥或其它钾产品。

[0046] 实施例2

[0047] 一种硝酸加压浸出处理锂云母生产多种锂产品的方法具体包括以下步骤:

[0048] 步骤1:将锂云母和水按质量比1:0.1混合均匀后,在1300℃下进行煅烧2h。

[0049] 步骤2:将步骤1的煅烧物料进行粉碎,控制煅烧物料的最大粒径小于48μm,按液固质量比2.5:1将水和煅烧物料混合搅拌均匀,然后加入理论量100%的硝酸,并在温度为130℃条件下加压浸出反应6h,浸出反应压力为1.2Mpa,反应后的固液混合物进行过滤洗涤,得到浸出液和浸出渣。

[0050] 步骤3:在步骤2过滤所得的浸出液中加入MgO,将浸出液的pH调至6.0,搅拌0.5h,反应温度为40℃,然后过滤洗涤,得到滤液I和滤渣I。

[0051] 步骤4:在步骤3获得的滤液I中继续加入MgO,将滤液I的pH调至14,搅拌0.5h,反应温度为40℃,然后过滤洗涤,得到滤液II和滤渣II,滤液II用于制备多种锂产品、钾肥及硝酸。

[0052] 步骤5:在温度为30℃条件下,将步骤4所得的滤液II进行蒸发结晶处理得到LiOH·H₂O产品和结晶母液。

[0053] 步骤S6:将步骤S5中获得的结晶母液浓缩后在600℃条件下进行煅烧,将煅烧产物经水洗得到含LiOH和KOH的混合液及MgO副产品,向该混合液中通入CO₂进行碳化反应,然后经过滤洗涤,得到的滤渣干燥后即得到Li₂CO₃产品。煅烧过程中产生的NO₂用于制备HNO₃,碳化母液为KOH溶液,可用于制备钾肥或其它钾产品。

[0054] 实施例3

[0055] 一种硝酸加压浸出处理锂云母生产多种锂产品的方法具体包括以下步骤:

[0056] 步骤1:将锂云母和水按质量比1:0.5混合均匀后,在1100℃下进行煅烧2h。

[0057] 步骤2:将步骤1的煅烧物料进行粉碎,控制煅烧物料的最大粒径小于48μm,按液固质量比6:1将水和煅烧物料混合搅拌均匀,然后加入理论量150%的硝酸,并在温度为180℃条件下加压浸出反应2h,浸出反应压力为0.2Mpa,反应后的固液混合物进行过滤洗涤,得到浸出液和浸出渣。

[0058] 步骤3:在步骤2过滤所得的浸出液中加入MgO,将浸出液的pH调至5.0,搅拌4h,反应温度为80℃,然后过滤洗涤,得到滤液I和滤渣I。

[0059] 步骤4:在步骤3获得的滤液I中继续加入MgO,将滤液I的pH调至10,搅拌4h,反应温度为80℃,然后过滤洗涤,得到滤液II和滤渣II,滤液II用于制备多种锂产品、钾肥及硝酸。

[0060] 步骤5:在温度为60℃条件下,将步骤4所得的滤液II进行蒸发结晶处理得到LiOH·H₂O产品和结晶母液。

[0061] 步骤S6:将步骤S5中获得的结晶母液浓缩后在400℃条件下进行煅烧,将煅烧产物经水洗得到含LiOH和KOH的混合液及MgO副产品,向该混合液中通入CO₂进行碳化反应,然后经过滤洗涤,得到的滤渣干燥后即得到Li₂CO₃产品。煅烧过程中产生的NO₂用于制备HNO₃,碳化母液为KOH溶液,可用于制备钾肥或其它钾产品。

[0062] 以上所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明所述原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

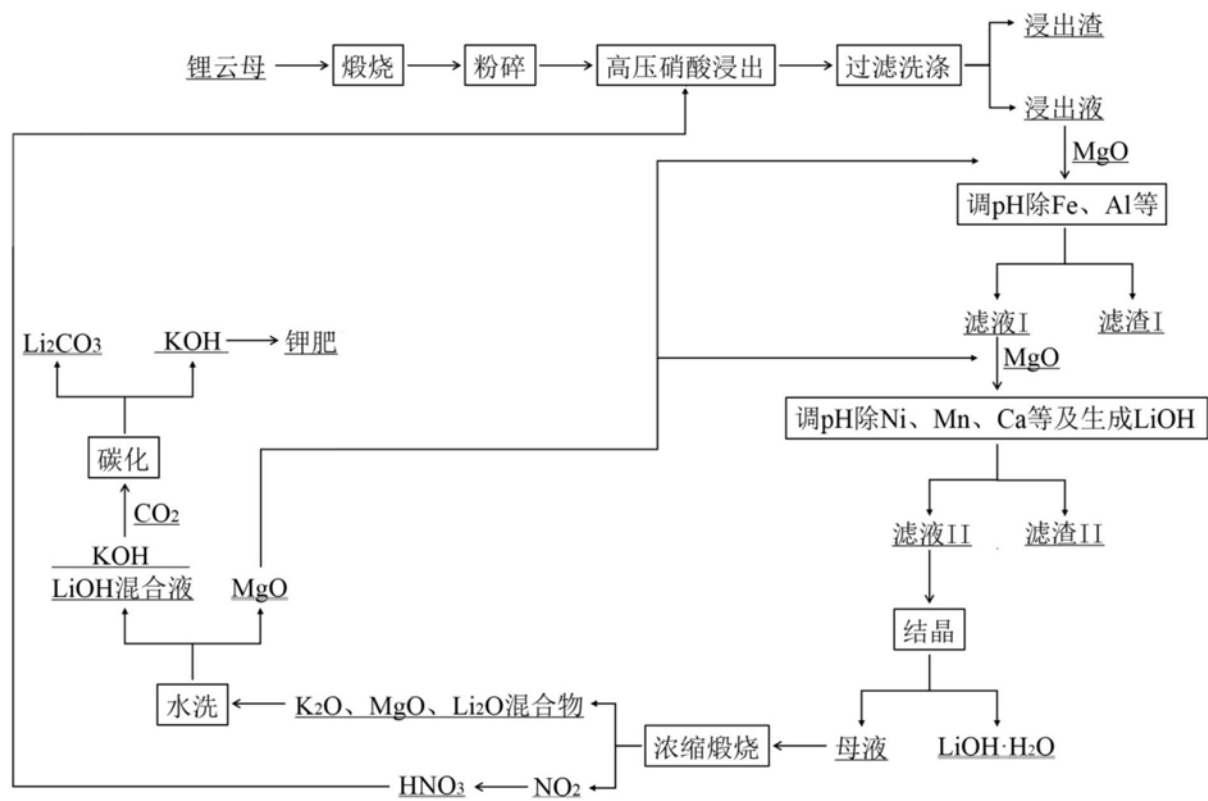


图1