



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109777960 B

(45) 授权公告日 2020.12.01

(21) 申请号 201910137944.6

C22B 26/12 (2006.01)

(22) 申请日 2019.02.25

C22B 21/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109777960 A

(56) 对比文件

CN 103101935 A, 2013.05.15

CN 107879366 A, 2018.04.06

CN 106542534 A, 2017.03.29

CN 108622920 A, 2018.10.09

CN 107628632 A, 2018.01.26

CN 106220190 A, 2016.12.14

(43) 申请公布日 2019.05.21

(73) 专利权人 河北工程大学

地址 056038 河北省邯郸市光明南大街199号

(72) 发明人 李神勇 秦身钧 康莲薇 刘建军  
任晓慧 薄朋慧

审查员 王梦頔

(74) 专利代理机构 石家庄众志华清知识产权事  
务所(特殊普通合伙) 13123

代理人 张明月

(51) Int. Cl.

C22B 7/00 (2006.01)

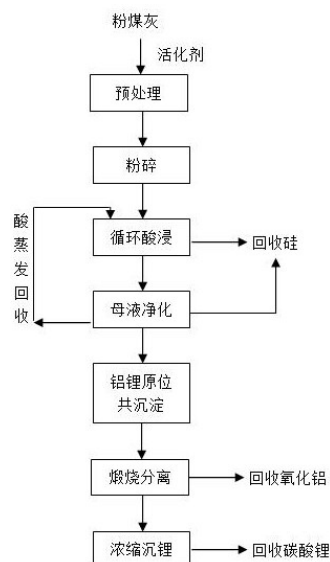
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种从粉煤灰中分离回收锂、铝的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从粉煤灰中分离回收锂、铝的方法,包括①预处理;②粉碎;③酸浸;④循环酸浸;⑤母液净化;⑥铝锂原位共沉淀;⑦分离;⑧浓缩沉锂。本发明能够提高锂、铝提取率,最大限度利用粉煤灰中有价组分,具有工艺流程简单、分离回收容易、成本低廉的优点,适合大规模工业化生产。



1. 一种从粉煤灰中分离回收锂、铝的方法,其特征在于包括以下步骤:

①预处理:将粉煤灰和活化剂混合、焙烧;

②粉碎:将焙烧产物冷却、研磨;研磨后的焙烧产物粒径 $\leq 150\mu\text{m}$ ;

③酸浸:向研磨后的焙烧产物中加入无机酸,搅拌、过滤,得到滤渣和浸出液;

④循环酸浸:向步骤③中得到的滤渣中加入酸浸液,重复步骤③的过程,直至浸出液中锂离子浓度 $\geq 0.5\text{g/L}$ 时停止,得到含铝、锂母液;

⑤母液净化:向含铝、锂母液中加入脱硅剂和除杂剂,浓缩、分离,得到富锂、铝溶液和脱硅渣;

⑥铝锂原位共沉淀:向富锂、铝溶液中加入碱液并搅拌,调节pH,过滤,得到铝锂共沉淀物;碱液为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或氨水中的任一种;pH为4~7;反应温度为65~95℃,反应时间为20~60min,搅拌速度为400~800转/分钟;

⑦分离:将铝锂共沉淀物焙烧、冷却、浸洗、过滤,得到滤渣和滤液;

⑧浓缩沉锂:将步骤⑦中得到的滤液浓缩后加入沉淀剂,过滤、洗涤、干燥,得到碳酸锂。

2. 根据权利要求1所述的一种从粉煤灰中分离回收锂、铝的方法,其特征在于:所述步骤①中粉煤灰为高铝粉煤灰、脱硅粉煤灰、磁选粉煤灰或分级粉煤灰中的任一种;活化剂为碳酸钠、氧化钙、氯化钙、氯化钠或氢氧化钙中的任一种或几种的组合;粉煤灰和活化剂的质量比为(1~6):1;焙烧温度为650~900℃,焙烧时间1~4h。

3. 根据权利要求1所述的一种从粉煤灰中分离回收锂、铝的方法,其特征在于:所述步骤③中无机酸为盐酸、硝酸或硫酸中的任一种,无机酸的浓度为4~8mol/L,无机酸的体积毫升数和粉煤灰的质量克数比为(5~30):1;搅拌温度为120~180℃,搅拌时间为1~4h。

4. 根据权利要求1所述的一种从粉煤灰中分离回收锂、铝的方法,其特征在于:所述步骤④中酸浸液为盐酸、硝酸或硫酸中的任一种与步骤③中浸出液的混合,盐酸、硝酸或硫酸与浸出液的体积比为1:(1~10)。

5. 根据权利要求1所述的一种从粉煤灰中分离回收锂、铝的方法,其特征在于:所述步骤⑤中脱硅剂由成核助剂和絮凝剂组成,脱硅剂的质量克数和含铝、锂母液的体积毫升数比为(1~10):100;除杂剂为草酸盐。

6. 根据权利要求5所述的一种从粉煤灰中分离回收锂、铝的方法,其特征在于:所述成核助剂为粉煤灰或步骤①中活化后的粉煤灰,絮凝剂为硅酸凝胶或步骤⑤中的脱硅渣,草酸盐为草酸钠。

7. 根据权利要求1所述的一种从粉煤灰中分离回收锂、铝的方法,其特征在于:所述步骤⑦中焙烧温度为300~500℃,焙烧时间为10~60min;滤渣经洗涤、干燥,得到粗氧化铝。

8. 根据权利要求1所述的一种从粉煤灰中分离回收锂、铝的方法,其特征在于:所述步骤⑧中沉淀剂为饱和碳酸钠溶液或饱和碳酸钾溶液。

## 一种从粉煤灰中分离回收锂、铝的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种粉煤灰中有价组分的回收方法,特别是一种粉煤灰中锂、铝的分离回收方法,属于固体废弃物资源化利用领域。

### 背景技术

[0002] 锂是自然界最轻、半径最小的银白色碱金属。常见的锂盐有碳酸锂、硫酸锂、氯化锂等,锂及其化合物有诸多特有的优良性能,在我国国民经济建设中有重要的战略地位,广泛应用于电子、陶瓷、玻璃、医药、航空航天等领域。随着清洁能源技术不断发展,“高能金属”锂需求越来越大。锂资源主要来自于锂矿石和盐湖卤水,其中盐湖卤水锂资源占比超过80%。然而,盐湖卤水中镁锂比过高、组成复杂等问题制约着卤水资源大规模应用。

[0003] 在我国山西、内蒙古、宁夏、陕西等华北地区,部分煤矿区发现伴生锂的高铝煤,煤中铝含量为30~55%(以氧化铝计),已达到低品位铝土矿标准;氧化锂最高含量达到0.8%,锂资源总体储量达几百万吨,由此产生大量的富锂高铝粉煤灰,虽然锂含量相比锂矿石低,但是对此类粉煤灰中有益元素铝、锂、硅等的综合提取利用,有利于减少原生资源消耗,实现资源可持续利用。

[0004] 目前固体提锂回收工艺分为浸出和提取两步,浸出主要有酸法、碱法和酸碱联合法,浸出液中锂提取方法有吸附法、碳化法、萃取法等。专利文献CN102923743A公开了酸法处理粉煤灰综合提取铝和锂的工艺方法,该方法采用了浓硫酸酸化焙烧、酸浸、碳化沉铝和浓缩沉锂的方法回收铝、锂,处理流程复杂,浓硫酸消耗多,设备腐蚀严重,除杂沉铝过程消耗大量碱和二氧化碳气体,成本很高。专利文献CN103101935A公开了从粉煤灰制取碳酸锂的方法,包括制备分离出氯化铝晶体的母液、净化母液、铁氧化和沉淀、铝锂共沉淀、煅烧、浸出、碳酸化沉淀等工艺制备碳酸锂,该方法提高了锂浸出率,但是流程过长,锂损失量多,且硅含量高、锂含量过低导致锂共沉淀率低,成本高。专利文献CN106587116A公开了利用锂云母和粉煤灰提取碳酸锂和氢氧化铝的方法,通过筛粉、混料、成球、焙烧、浸泡、沉铝、分离、除杂、浓缩、沉锂、干燥等步骤,提高了Li、Al的焙烧转化率和浸出率,该方法在沉铝过程中,未考虑铝锂共沉淀,铝沉淀过程可能导致大量Li损失,且工艺复杂,外加大量盐类,不利于含锂清液浓缩。

### 发明内容

[0005] 本发明需要解决的技术问题是提供一种从粉煤灰中分离回收锂、铝的方法,能够提高锂、铝提取率,最大限度利用粉煤灰中有价组分,具有工艺流程简单、分离回收容易、成本低廉的优点,适合大规模工业化生产。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案是:

[0007] 一种从粉煤灰中分离锂、铝的方法,包括以下步骤:

[0008] ①预处理:将粉煤灰和活化剂混合、焙烧;

[0009] ②粉碎:将焙烧产物冷却、研磨;

[0010] ③酸浸:向研磨后的焙烧产物中加入无机酸,搅拌、过滤,得到滤渣和浸出液;

[0011] ④循环酸浸:向步骤③中得到的滤渣中加入酸浸液,重复步骤③的过程,直至浸出液中锂离子浓度 $\geq 0.5\text{g/L}$ 时停止,得到含铝、锂母液;

[0012] ⑤母液净化:向含铝、锂母液中加入脱硅剂和除杂剂,浓缩、分离,得到富锂、铝溶液和脱硅渣;

[0013] ⑥铝锂原位共沉淀:向富锂、铝溶液中加入碱液并搅拌,调节pH,过滤,得到铝锂共沉淀物;

[0014] ⑦分离:将铝锂共沉淀物焙烧、冷却、浸洗、过滤,得到滤渣和滤液;

[0015] ⑧浓缩沉锂:将步骤⑦中得到的滤液浓缩后加入沉淀剂,过滤、洗涤、干燥,得到碳酸锂。

[0016] 本发明技术方案的进一步改进在于:所述步骤①中粉煤灰为高铝粉煤灰、脱硅粉煤灰、磁选粉煤灰或分级粉煤灰中的任一种;活化剂为碳酸钠、氧化钙、氯化钙、氯化钠或氢氧化钙中的任一种或几种的组合;粉煤灰和活化剂的质量比为 $(1\sim 6):1$ ;焙烧温度为 $650\sim 900^{\circ}\text{C}$ ,焙烧时间 $1\sim 4\text{h}$ 。

[0017] 本发明技术方案的进一步改进在于:所述步骤②中研磨后的焙烧产物粒径 $\leq 150\mu\text{m}$ 。

[0018] 本发明技术方案的进一步改进在于:所述步骤③中无机酸为盐酸、硝酸或硫酸中的任一种,无机酸的浓度为 $4\sim 8\text{mol/L}$ ,无机酸的体积毫升数和粉煤灰的质量克数比为 $(5\sim 30):1$ ;搅拌温度为 $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ ,搅拌时间为 $1\sim 4\text{h}$ 。

[0019] 本发明技术方案的进一步改进在于:所述步骤④中酸浸液为盐酸、硝酸或硫酸中的任一种与步骤③中浸出液的混合,盐酸、硝酸或硫酸与浸出液的体积比为 $1:(1\sim 10)$ 。

[0020] 本发明技术方案的进一步改进在于:所述步骤⑤中脱硅剂由成核助剂和絮凝剂组成,脱硅剂的质量克数和含铝、锂母液的体积毫升数比为 $(1\sim 10):100$ ;除杂剂为草酸盐。

[0021] 本发明技术方案的进一步改进在于:所述成核助剂为粉煤灰或步骤①中活化后的粉煤灰,絮凝剂为硅酸凝胶或步骤⑤中的脱硅渣,草酸盐为草酸钠。

[0022] 本发明技术方案的进一步改进在于:所述步骤⑥中碱液为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或氨水中的任一种;pH为 $4\sim 7$ ;反应温度为 $65\sim 95^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为 $20\sim 60\text{min}$ ,搅拌速度为 $400\sim 800\text{转/分钟}$ 。

[0023] 本发明技术方案的进一步改进在于:所述步骤⑦中焙烧温度为 $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ ,焙烧时间为 $10\sim 60\text{min}$ ;滤渣经洗涤、干燥,得到粗氧化铝。

[0024] 本发明技术方案的进一步改进在于:所述步骤⑧中沉淀剂为饱和碳酸钠溶液或饱和碳酸钾溶液。

[0025] 由于采用了上述技术方案,本发明取得的技术进步是:

[0026] 本发明提供的一种从粉煤灰中分离回收锂、铝的方法,能够提高锂、铝提取率,最大限度利用粉煤灰中有价组分,具有工艺流程简单、分离回收容易、成本低廉的优点,适合大规模工业化生产。

[0027] 本发明采用高效循环浸出-原位共沉淀法提取粉煤灰中铝、锂,实现粉煤灰中铝、锂浸出最大化,在不外加铝源的条件下,通过除杂和定向控制pH值、温度和搅拌速度等条件,实现了铝锂原位共沉淀,从而将铝、锂离子和复杂浸出液体体系分离,避免了复杂的多金

属离子分离过程,提高了铝锂浸出率,缩短了工艺流程。

[0028] 本发明中酸浸液经蒸发冷凝后可回收利用,循环酸浸时可重复利用上一次酸浸时得到的浸出液,大大降低了酸浸液的用量,提高了酸的利用率,降低成本。

[0029] 本发明步骤⑦中得到的粗氧化铝滤渣可进一步加工得到高品质氧化铝产品;酸浸后的剩余物可以生产硅产品,最大限度地回收了粉煤灰中的有价值组分,实现了粉煤灰的高值化利用,适合大规模工业化生产。

## 附图说明

[0030] 图1是本发明生产工艺流程图。

## 具体实施方式

[0031] 下面是本发明的一些具体实施方式,用以作进一步详细说明。

[0032] 一种从粉煤灰中分离回收锂、铝的方法,包括以下步骤:

[0033] ①预处理:将粉煤灰和活化剂混合,650~900℃焙烧1~4h;

[0034] 粉煤灰为高铝粉煤灰、脱硅粉煤灰、磁选粉煤灰或分级粉煤灰中的任一种;

[0035] 活化剂为碳酸钠、氧化钙、氯化钙、氯化钠或氢氧化钙中的任一种或几种的组合;

[0036] 粉煤灰和活化剂的质量比为(1~6):1;

[0037] ②粉碎:将焙烧产物冷却、研磨至粒径 $\leq 150\mu\text{m}$ ;

[0038] ③酸浸:向研磨后的焙烧产物中加入4~8mol/L的盐酸、硝酸或硫酸中的任一种,120~180℃搅拌1~4h、过滤,得到滤渣和浸出液;

[0039] 盐酸、硝酸或硫酸的体积毫升数和粉煤灰的质量克数比为(5~30):1;

[0040] ④循环酸浸:向步骤③中得到的滤渣中加入酸浸液,重复步骤③的过程,直至浸出液中锂离子浓度 $\geq 0.5\text{g/L}$ 时停止,得到含铝、锂母液;

[0041] 酸浸液为盐酸、硝酸或硫酸中的任一种与步骤③中浸出液的混合,盐酸、硝酸或硫酸与浸出液的体积比为1:(1~10);

[0042] ⑤母液净化:向含铝、锂母液中加入脱硅剂和除杂剂,浓缩、分离,得到富锂、铝溶液和脱硅渣;

[0043] 脱硅剂由成核助剂和絮凝剂组成,成核助剂为粉煤灰或步骤①中活化后的粉煤灰,絮凝剂为硅酸凝胶或步骤⑤中的脱硅渣;脱硅剂的质量克数和含铝、锂母液的体积毫升数比为(1~10):100;除杂剂为草酸盐,优选地,草酸钠;

[0044] ⑥铝锂原位共沉淀:向富锂、铝溶液中缓慢加入氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或氨水中的任一种,400~800转/分钟的速度搅拌,调节pH为4~7,在65~95℃条件下反应20~60min,过滤,得到铝锂共沉淀物;

[0045] ⑦分离:将铝锂共沉淀物在300~500℃条件下焙烧10~60min,冷却、水浸洗、过滤,得到滤渣和滤液;

[0046] 滤渣经洗涤、干燥,得到粗氧化铝;

[0047] ⑧浓缩沉锂:将步骤⑦中得到的滤液浓缩后加入饱和碳酸钠溶液或饱和碳酸钾溶液,过滤、洗涤、干燥,得到碳酸锂。

[0048] 实施例1

[0049] 原料采用山西某电厂产出的高铝粉煤灰,其主要成分 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为43.4wt%, $\text{SiO}_2$ 含量为48.1wt%, $\text{Li}_2\text{O}$ 含量为0.2wt%。

[0050] ①预处理:将上述的粉煤灰与氯化钙按照质量比2:1混合均匀,在800℃的高温下焙烧2h;

[0051] ②粉碎:待冷却到室温后,将焙烧产物通过机械磨碎至粒径为120 $\mu\text{m}$ 左右;

[0052] ③酸浸:将磨细后的焙烧产物与4mol/L的盐酸溶液按照质量克数与体积毫升比1:5混合,置于反应釜于150℃慢速搅拌加热浸出,反应2h,过滤分离得到滤渣和浸出液;

[0053] ④循环酸浸:将浸出液和4mol/L的盐酸溶液按照体积比2:1混合后作为循环酸浸液,重复步骤③的过程进行循环酸浸,直至浸出液中锂离子浓度达到0.5g/L以上时停止,最终得到含铝、锂母液;

[0054] ⑤母液净化:向含铝、锂母液中加入由粉煤灰和硅酸凝胶组成的脱硅剂,脱硅剂的质量克数和含铝、锂母液的体积毫升数比为5:100,再加入1mol/L草酸钠溶液除去 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等杂质离子,过滤后滤液进行蒸发浓缩,过滤分离得到富锂、铝溶液和脱硅渣;

[0055] ⑥铝锂原位共沉淀:向富锂、铝溶液中加入氢氧化钠溶液,通过氢氧化钠溶液滴加程序定向调节pH值为6左右,搅拌速度600转/分钟,在95℃内进行铝锂原位共沉淀反应30min,过滤得到铝锂共沉淀物;

[0056] ⑦分离:将铝锂共沉淀物在400℃高温下焙烧40min,待冷却后用高于60℃的热水搅拌浸洗,过滤后获得滤渣和滤液;滤渣经洗涤、干燥,得到粗氧化铝;

[0057] ⑧浓缩沉锂:将步骤⑦中得到的滤液浓缩后加入饱和碳酸钠溶液,沉淀经过滤、70℃热水洗涤、干燥,得到碳酸锂。

[0058] 锂、铝提取率分别为82%、84%,步骤③中滤渣可作为生产硅产品的原料;步骤⑦中得到的粗氧化铝可进一步加工得到高品质氧化铝产品;步骤⑧中碳酸锂可除杂纯化获得高纯碳酸锂产品。

[0059] 实施例2

[0060] 原料采用某公司的脱硅粉煤灰,其主要成分 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为47.3wt%, $\text{SiO}_2$ 含量为31.2wt%, $\text{Li}_2\text{O}$ 含量为0.2wt%。

[0061] ①预处理:将上述的粉煤灰与活化剂按照质量比1:1混合均匀,在850℃的高温下焙烧4h;活化剂为碳酸钠和氢氧化钙(质量比为2:1);

[0062] ②粉碎:待冷却到室温后,将焙烧产物通过机械磨碎至粒径为150 $\mu\text{m}$ 左右;

[0063] ③酸浸:将磨细后的焙烧产物与8mol/L的硫酸溶液按照质量克数与体积毫升比1:30混合,置于反应釜于180℃慢速搅拌加热浸出,反应4h,过滤分离得到滤渣和浸出液;

[0064] ④循环酸浸:将浸出液和8mol/L的硫酸溶液按照体积比4:1混合后作为循环酸浸液,重复步骤③的过程进行循环酸浸,直至浸出液中锂离子浓度达到0.5g/L以上时停止,最终得到含铝、锂母液;

[0065] ⑤母液净化:向含铝、锂母液中加入由步骤①中活化后的粉煤灰和步骤⑤中的脱硅渣组成的脱硅剂,脱硅剂的质量克数和含铝、锂母液的体积毫升数比为4:100,再加入1mol/L草酸钠溶液除去 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等杂质离子,过滤后滤液进行蒸发浓缩,过滤分离得到富锂、铝溶液和脱硅渣;

[0066] ⑥铝锂原位共沉淀:向富锂、铝溶液中加入氢氧化钠溶液,通过氢氧化钠溶液滴加

程序定向调节pH值为7左右,搅拌速度800转/分钟,在65℃内进行铝锂原位共沉淀反应20min,过滤得到铝锂共沉淀物;

[0067] ⑦分离:将铝锂共沉淀物在500℃高温下焙烧10min,待冷却后用高于60℃的热水搅拌浸洗,过滤后获得滤渣和滤液;滤渣经洗涤、干燥,得到粗氧化铝;

[0068] ⑧浓缩沉锂:将步骤⑦中得到的滤液浓缩后加入饱和碳酸钾溶液,沉淀经过滤、70℃热水洗涤、干燥,得到碳酸锂。

[0069] 锂、铝提取率分别为85%、91%,步骤③中滤渣可作为生产硅产品的原料;步骤⑦中得到的粗氧化铝可进一步加工得到高品质氧化铝产品;步骤⑧中碳酸锂可除杂纯化获得高纯碳酸锂产品。

[0070] 实施例3

[0071] 原料采用山西某电厂产出的磁选粉煤灰,其主要成分 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为44.2wt%, $\text{SiO}_2$ 含量为48.7wt%, $\text{Li}_2\text{O}$ 含量为0.2wt%。

[0072] ①预处理:将上述的粉煤灰与活化剂按照质量比4:1混合均匀,在650℃的高温下焙烧2h;活化剂为氧化钙、氯化钠和氢氧化钙的混合物(质量比为1:2:2);

[0073] ②粉碎:待冷却到室温后,将焙烧产物通过机械磨碎至粒径为100 $\mu\text{m}$ 左右;

[0074] ③酸浸:将磨细后的焙烧产物与4mol/L的盐酸溶液按照质量克数与体积毫升比1:10混合,置于反应釜于150℃慢速搅拌加热浸出,反应2h,过滤分离得到滤渣和浸出液;

[0075] ④循环酸浸:将浸出液和4mol/L的盐酸溶液按照体积比6:1混合后作为循环酸浸液,重复步骤③的过程进行循环酸浸,直至浸出液中锂离子浓度达到0.5g/L以上时停止,最终得到含铝、锂母液;

[0076] ⑤母液净化:向含铝、锂母液中加入由粉煤灰和硅酸凝胶组成的脱硅剂,脱硅剂的质量克数和含铝、锂母液的体积毫升数比为1:100,再加入1mol/L草酸钾溶液除去 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等杂质离子,过滤后滤液进行蒸发浓缩,过滤分离得到富锂、铝溶液和脱硅渣;

[0077] ⑥铝锂原位共沉淀:向富锂、铝溶液中加入氢氧化钠溶液,通过氢氧化钠溶液滴加程序定向调节pH值为6左右,搅拌速度800转/分钟,在90℃内进行铝锂原位共沉淀反应40min,过滤得到铝锂共沉淀物;

[0078] ⑦分离:将铝锂共沉淀物在400℃高温下焙烧50min,待冷却后用高于60℃的热水搅拌浸洗,过滤后获得滤渣和滤液;滤渣经洗涤、干燥,得到粗氧化铝;

[0079] ⑧浓缩沉锂:将步骤⑦中得到的滤液浓缩后加入饱和碳酸钠溶液,沉淀经过滤、70℃热水洗涤、干燥,得到碳酸锂。

[0080] 锂、铝提取率分别为83%、89%,步骤③中滤渣可作为生产硅产品的原料;步骤⑦中得到的粗氧化铝可进一步加工得到高品质氧化铝产品;步骤⑧中碳酸锂可除杂纯化获得高纯碳酸锂产品。

[0081] 实施例4

[0082] 原料采用山西某电厂产出的高铝粉煤灰,分选后选取粒径小于100微米分级粉煤灰,其主要成分 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为45.8wt%, $\text{SiO}_2$ 含量为47.2wt%, $\text{Li}_2\text{O}$ 含量为0.2wt%。

[0083] ①预处理:将上述的粉煤灰与活化剂按照质量比5:1混合均匀,在800℃的高温下焙烧3h;活化剂为碳酸钠、氧化钙、氯化钙、氯化钠和氢氧化钙的混合物(质量比为2:1:2:1:1);

[0084] ②粉碎:待冷却到室温后,将焙烧产物通过机械磨碎至粒径为100 $\mu\text{m}$ 左右;

[0085] ③酸浸:将磨细后的焙烧产物与4mol/L的硝酸溶液按照质量克数与体积毫升比1:20混合,置于反应釜于150 $^{\circ}\text{C}$ 慢速搅拌加热浸出,反应2h,过滤分离得到滤渣和浸出液;

[0086] ④循环酸浸:将浸出液和4mol/L的硝酸溶液按照体积比6:1混合后作为循环酸浸液,重复步骤③的过程进行循环酸浸,直至浸出液中锂离子浓度达到0.5g/L以上时停止,最终得到含铝、锂母液;

[0087] ⑤母液净化:向含铝、锂母液中加入由粉煤灰和硅酸凝胶组成的脱硅剂,脱硅剂的质量克数和含铝、锂母液的体积毫升数比为6:100,再加入1mol/L草酸铵溶液除去 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等杂质离子,过滤后滤液进行蒸发浓缩,过滤分离得到富锂、铝溶液和脱硅渣;

[0088] ⑥铝锂原位共沉淀:向富锂、铝溶液中加入氢氧化钾溶液,通过氢氧化钾溶液滴加程序定向调节pH值为6左右,搅拌速度600转/分钟,在75 $^{\circ}\text{C}$ 内进行铝锂原位共沉淀反应50min,过滤得到铝锂共沉淀物;

[0089] ⑦分离:将铝锂共沉淀物在400 $^{\circ}\text{C}$ 高温下焙烧40min,待冷却后用高于60 $^{\circ}\text{C}$ 的热水搅拌浸洗,过滤后获得滤渣和滤液;滤渣经洗涤、干燥,得到粗氧化铝;

[0090] ⑧浓缩沉锂:将步骤⑦中得到的滤液浓缩后加入饱和碳酸钾溶液,沉淀经过滤、70 $^{\circ}\text{C}$ 热水洗涤、干燥,得到碳酸锂。

[0091] 锂、铝提取率分别为84%、93%,步骤③中滤渣可作为生产硅产品的原料;步骤⑦中得到的粗氧化铝可进一步加工得到高品质氧化铝产品;步骤⑧中碳酸锂可除杂纯化获得高纯碳酸锂产品。

[0092] 对比例1

[0093] 对比例1是按照专利文献CN103101935A中实施例1中的制取碳酸锂的方法进行的,得到的碳酸锂中锂的提取率为78%。

[0094] 对比例2~4

[0095] 对比例2~4与实施例1相同,不同之处在于:对比例2的步骤⑥中调节pH为3;对比例3的步骤⑥中反应温度为60;对比例4的步骤⑥中反应温度为100。对比例2~4中锂的提取率分别为74%、76%、77%。



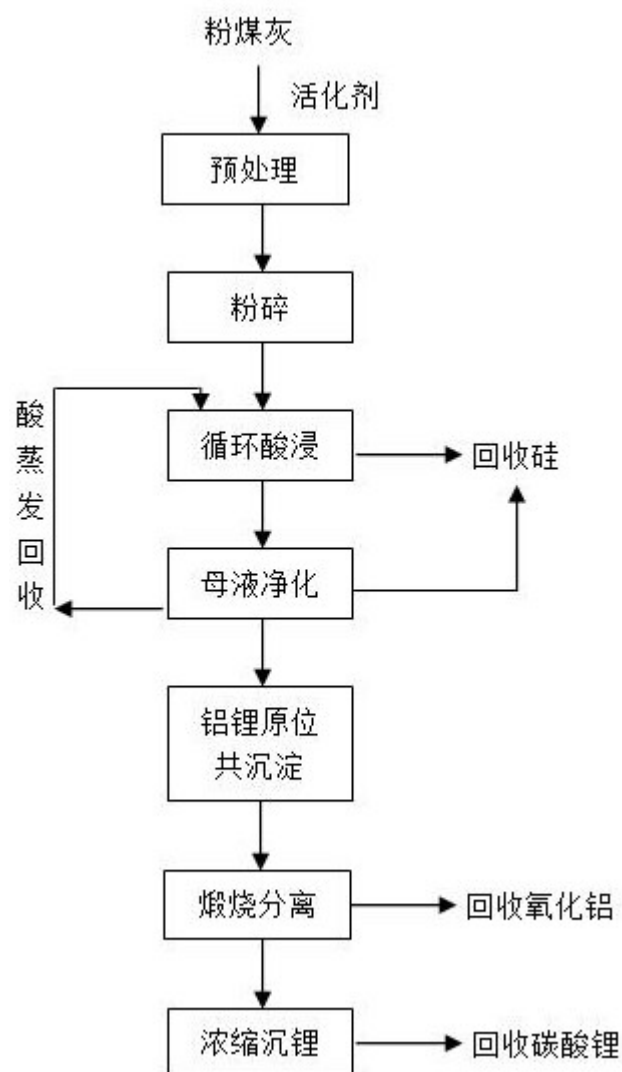


图1