



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110526263 A

(43)申请公布日 2019.12.03

(21)申请号 201910883497.9

(22)申请日 2019.09.18

(71)申请人 中国铝业股份有限公司

地址 100082 北京市海淀区西直门北大街
62号

(72)发明人 武国宝 韩东战 齐利娟

(74)专利代理机构 中国有色金属工业专利中心
11028

代理人 李子健

(51) Int. Cl.

C01D 15/08(2006.01)

C01F 7/14(2006.01)

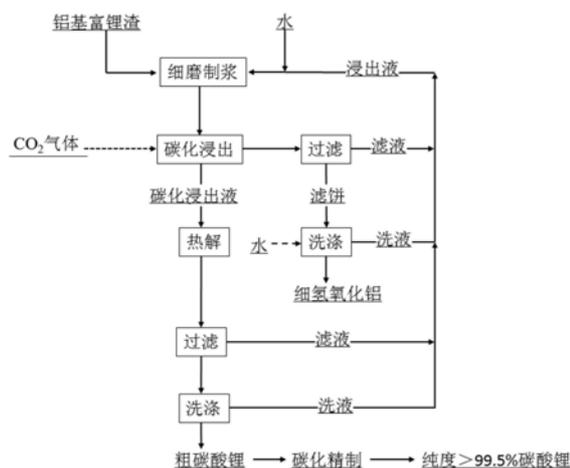
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种铝基富锂渣制备碳酸锂的方法

(57)摘要

本发明涉及的一种铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,步骤为:(1)将铝基富锂渣与水混合制备铝基富锂渣浆液;(2)铝基富锂渣浆液碳化浸出得到碳化浸出液和碳化浸出渣;(3)碳化浸出液中锂含量<6.00g/L,则将碳化浸出液返回步骤(1),重复碳化浸出至锂含量为6.00~9.00g/L,将锂含量为6.00~9.00g/L的碳化浸出液热解得到粗碳酸锂和热解母液;(4)用80~95℃的水洗涤碳化浸出渣得到洗液和氢氧化铝;(5)热解母液和洗液返回步骤(1);(6)将粗碳酸锂碳化精制得到纯度>99.5%的碳酸锂产品。本发明方法工艺过程简单、制备的产品纯度高,且易与现有氧化铝生产流程嫁接,便于推广应用。



1. 一种铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将铝基富锂渣与水混合细磨,制备铝基富锂渣浆液;

(2) 步骤(1)的铝基富锂渣浆液进行碳化浸出后得到碳化浸出液和碳化浸出渣;

(3) 如果步骤(2)得到的碳化浸出液中锂含量 $<6.00\text{g/L}$,则将步骤(2)中碳化浸出液返回步骤(1)用于制备铝基富锂渣浆液,重复进行步骤(2)直至碳化浸出液中的锂含量为 $6.00\text{g/L}\sim 9.00\text{g/L}$,如果步骤(2)得到的碳化浸出液中锂含量为 $6.00\text{g/L}\sim 9.00\text{g/L}$,将锂含量为 $6.00\text{g/L}\sim 9.00\text{g/L}$ 的碳化浸出液进行热解,碳化浸出液热解后得到粗碳酸锂和热解母液;

(4) 将步骤(2)中的碳化浸出渣用 $80^{\circ}\text{C}\sim 95^{\circ}\text{C}$ 的水洗涤,得到洗液和氢氧化铝;

(5) 将步骤(3)中的热解母液和步骤(4)中的洗液返回步骤(1)用于制备铝基富锂渣浆液;

(6) 将步骤(3)中得到的粗碳酸锂进行碳化精制,得到纯度 $>99.5\%$ 的碳酸锂产品。

2. 根据权利要求1所述的铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,其特征在于,步骤(1)中铝基富锂渣浆液中的固含量为 $500\text{g/L}\sim 800\text{g/L}$ 、粒度 $+45\mu\text{m}$ 的颗粒含量 $\leq 10\%$ 、溶液中锂含量 $< 5.00\text{g/L}$ 。

3. 根据权利要求1所述的铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,其特征在于,步骤(2)中铝基富锂渣浆液进行碳化浸出的条件为:温度为 $10^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、 CO_2 的通入量为铝基富锂渣中锂反应生成碳酸氢锂理论上消耗的 CO_2 计算值的 $1.5\sim 4.0$ 倍、压力为 $0.02\text{MPa}\sim 2.00\text{MPa}$ 、时间为 $20\text{min}\sim 300\text{min}$ 。

4. 根据权利要求1所述的铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,其特征在于,步骤(3)中得到的锂含量为 $6.00\text{g/L}\sim 9.00\text{g/L}$ 的碳化浸出液在 $70^{\circ}\text{C}\sim 98^{\circ}\text{C}$ 、 $15\text{min}\sim 120\text{min}$ 的条件下经过热解反应后得到含粗碳酸锂的浆液,含粗碳酸锂的浆液过滤后得到纯度 $\geq 98.5\%$ 粗碳酸锂和热解母液。

5. 根据权利要求4所述的铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,其特征在于,步骤(3)中得到的粗碳酸锂经过加水制浆、碳化浸出、热解、过滤和烘干处理后得到纯度 $>99.5\%$ 的碳酸锂产品。

6. 根据权利要求1所述的铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,其特征在于,步骤(4)得到的氢氧化铝能用作锂的吸附剂,用于从含锂的铝酸钠溶液中吸附锂再次生成铝基富锂渣;步骤(4)得到的氢氧化铝也能用于添加到拜耳法溶出的闪蒸器中,在 $140^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 的条件下溶出回收氧化铝。

7. 根据权利要求1所述的铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,其特征在于,步骤(1)中铝基富锂渣来源于工厂铝酸钠溶液吸附提取锂的过程,铝基富锂渣中的锂含量为 $0.20\%\sim 0.90\%$ 。

一种铝基富锂渣制备碳酸锂的方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂盐制备领域,具体涉及一种铝基富锂渣制备碳酸锂的方法。

背景技术

[0002] 近年来随着中国新能源技术的快速发展,锂离子电池生产规模增长迅速,导致碳酸锂市场较长时期处于一个供不应求的局面,中国优质锂矿资源匮乏,盐湖高镁卤水镁锂分离困难,国外锂业巨头产能增加有限导致市场供给不足。

[0003] 我国中部地区铝土矿普遍锂含量偏高,以河南省某矿区为例,平均含氧化锂约0.085%,锂分散赋存于铝土矿、高岭石、伊利石等矿物中(姬青海、姬果等,新安县郁山铝土矿地质特征及伴生元素的研究,《矿产保护与利用》2014年第3期,P10-14),锂在拜耳法溶出过程中约80%进入溶液,20%随赤泥排走,进入铝酸钠溶液中的锂最终进入成品氧化铝中。我国中部地区氧化铝工厂产品中 Li_2O 普遍偏高,通常进口氧化铝 Li_2O 仅0.006%,如果按0.1%估算,氧化铝产量按1200万吨/年估算,每年经由冶金级氧化铝带走的 Li_2O 高达12000吨,这些锂资源没有得到合理利用,更有甚者,长期使用富锂氧化铝作为原料的电解厂电解质中锂富集超过合理区间,导致电解槽工况恶化。

[0004] 将氧化铝流程的锂脱除并利用,不仅可以提高氧化铝产品质量、消除了产品中锂含量过高对电解铝生产的有害影响,而且可以经济回收铝土矿中的锂资源,为此人们已经开展了一系列从氧化铝生产流程中回收锂、制备碳酸锂的相关研究。专利“从氧化铝工厂铝酸钠溶液中提取碳酸锂的方法”(CN107500318B)公开了一种含锂铝酸钠溶液制备碳酸锂的方法,该方法首先在含锂铝酸钠溶液中添加氢氧化铝吸附锂得到一次高锂氢氧化铝,将所述一次高锂氢氧化铝用蒸发母液重溶后得到高锂精液,在所述高锂精液中加入氢氧化铝晶种可得到二次高锂氢氧化铝,采用水热浸出的方法处理二次高锂氢氧化铝,可得到含锂浸出液,在含锂浸出液中加入盐酸等无机酸中和,过滤分离生成的铝胶后可得锂盐溶液,将所述锂盐溶液蒸发浓缩至锂含量大于30g/L后再加入碳酸钠溶液沉锂、过滤、洗涤及烘干处理后可得到纯度大于90%的碳酸锂产品,该方法的工艺流程复杂,蒸发浓缩过程蒸水量较大,能耗较高。专利“解析氧化铝工厂富锂吸附剂中锂的方法和系统”(CN109761249A)针对铝酸钠溶液采用吸附法提取锂产生的富锂吸附剂,进一步采用高温高压水热浸出的原理进行锂的解析,水热反应机组采用全管道化料浆与料浆换热技术,水热解析的反应温度为160~220℃,反应时间为0.5~2h,料浆L/S为5~30通过多次逆流解析工艺,使解析液锂含量大于0.5g/L,吸附剂中锂解析率 $\geq 90\%$,该方法工艺流程比较复杂,而且从吸附剂中解析锂的反应需要在高温和高压条件下进行,因而设备投资费用高。专利“净化浓缩氧化铝工厂含锂解析液的方法和系统”(CN109650416A)公开了一种净化浓缩氧化铝工厂含锂解析液的方法和系统,该方法采用酸碱中和、膜分离进行净化及浓缩含锂解析液,锂回收率 $\geq 90\%$,浓缩液中 Li^+ 含量 $\geq 8\text{g/L}$,该方法用酸中和处理含锂解析液容易导致溶液中铁、铝等杂质含量升高,因此会导致溶液净化处理工艺流程复杂,膜分离设备投资费用高。专利“从氧化铝工厂铝酸钠溶液中富集锂的方法和系统”(CN109650413A)提出了一种在工厂铝酸钠溶液中添加

氢氧化铝吸附剂富集锂的方法,得到的铝基富锂渣中的锂含量4.0~6.0%,该方法为从工业铝酸钠溶液中回收锂、制备碳酸锂产品提供了技术支撑,但未涉及到利用铝基富锂渣制备高纯度碳酸锂的相关工艺技术。

[0005] 用固体含锂原料制备碳酸锂的方法主要有硫酸法、硫酸盐法、石灰石烧结法、氯化焙烧法和纯碱压煮法等。硫酸法是将含锂原料与浓度93~98%的硫酸混合后焙烧,使原料中的锂转变为易溶的硫酸锂,该方法的优点是锂的提取率高,但是溶液中杂质含量高,而且容易产生酸性废水;硫酸盐法是将含锂矿石与硫酸钠和硫酸钾按一定比混合焙烧、酸浸处理,使原料中的锂转变为硫酸锂,该方法的优点是锂的提取率高,但同样是溶液中杂质含量高,溶液净化难度大,而且产品容易受到K元素的污染;石灰烧结法是传统的锂盐生产方法,其优点是流程简单,设备腐蚀小,缺点是溶液中锂含量低,物料流量大,锂的回收率较低;氯化焙烧法是在含锂原料中添加钾、钠、钙等氯化物进行焙烧使原料中的锂转变为氯化锂,其优点是流程简单,无需消耗贵重原料,锂的回收率较高,但氯化物用量较大,炉气的腐蚀性,设备腐蚀严重;纯碱压煮法具有流程短,物料流量小,设备腐蚀轻微,不产生酸性废水的优点,但是需要在高温、高压条件下进行反应,操作技术要求较高,目前没有生产应用的先例。

[0006] 此外也可以用硫酸或盐酸浸出铝基富锂渣生产碳酸锂,但是在用酸浸出过程中铝基富锂渣中的Ca、Al、Fe等杂质元素同时进入溶液,溶液净化的难度增大,不利于生产高纯度的碳酸锂产品。

发明内容

[0007] 针对现有技术中的不足,本发明提出了一种利用铝基富锂渣生产碳酸锂的方法,该方法采用碳化浸出的方法从铝基富锂渣中浸出回收锂、制备碳酸锂,制备的碳酸锂产品纯度高、工艺过程简单、无废水和固体废弃物排放。

[0008] 本发明采用以下技术方案:

[0009] 一种铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

[0010] (1) 将铝基富锂渣与水混合细磨,制备铝基富锂渣浆液;

[0011] (2) 步骤(1)的铝基富锂渣浆液进行碳化浸出后得到碳化浸出液和碳化浸出渣;

[0012] (3) 如果步骤(2)得到的碳化浸出液中锂含量 $<6.00\text{g/L}$,则将步骤(2)中碳化浸出液返回步骤(1)用于制备铝基富锂渣浆液,重复进行步骤(2)直至碳化浸出液中的锂含量为 $6.00\text{g/L}\sim 9.00\text{g/L}$,如果步骤(2)得到的碳化浸出液中锂含量为 $6.00\text{g/L}\sim 9.00\text{g/L}$,将锂含量为 $6.00\text{g/L}\sim 9.00\text{g/L}$ 的碳化浸出液进行热解,碳化浸出液热解后得到粗碳酸锂和热解母液;

[0013] (4) 将步骤(2)中的碳化浸出渣用 $80^{\circ}\text{C}\sim 95^{\circ}\text{C}$ 的水洗涤,得到洗液和氢氧化铝;

[0014] (5) 将步骤(3)中的热解母液和步骤(4)中的洗液返回步骤(1)用于制备铝基富锂渣浆液;

[0015] (6) 将步骤(3)中得到的粗碳酸锂进行碳化精制,得到纯度 $>99.5\%$ 的碳酸锂产品。

[0016] 根据上述的铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,其特征在于,步骤(1)中铝基富锂渣浆液中的固含量为 $500\text{g/L}\sim 800\text{g/L}$ 、粒度 $+45\mu\text{m}$ 的颗粒含量 $\leq 10\%$ 、溶液中锂含量 $<5.00\text{g/L}$ 。

[0017] 根据上述的铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,其特征在於,步骤(2)中铝基富锂渣浆液进行碳化浸出的条件为:温度为 $10^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、 CO_2 的通入量为铝基富锂渣中锂反应生成碳酸氢锂理论上消耗的 CO_2 计算值的 $1.5\sim 4.0$ 倍、压力为 $0.02\text{MPa}\sim 2.00\text{MPa}$ 、时间为 $20\text{min}\sim 300\text{min}$ 。

[0018] 根据上述的铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,其特征在於,步骤(3)中得到的锂含量为 $6.00\text{g/L}\sim 9.00\text{g/L}$ 的碳化浸出液在 $70^{\circ}\text{C}\sim 98^{\circ}\text{C}$ 、 $15\text{min}\sim 120\text{min}$ 的条件下经过热解反应后得到含粗碳酸锂的浆液,含粗碳酸锂的浆液过滤后得到纯度 $\geq 98.5\%$ 粗碳酸锂和热解母液。

[0019] 根据上述的铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,其特征在於,步骤(3)中得到的粗碳酸锂经过加水制浆、碳化浸出、热解、过滤和烘干处理后得到纯度 $> 99.5\%$ 的碳酸锂产品。

[0020] 根据上述的铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,其特征在於,步骤(4)得到的氢氧化铝能用作锂的吸附剂,用于从含锂的铝酸钠溶液中吸附锂再次生成铝基富锂渣;步骤(4)得到的氢氧化铝也能用于添加到拜耳法溶出的闪蒸器中,在 $140^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 的条件下溶出回收氧化铝。

[0021] 根据上述的铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,其特征在於,步骤(1)中铝基富锂渣来源于工厂铝酸钠溶液吸附提取锂的过程,铝基富锂渣中的锂含量为 $0.20\%\sim 0.90\%$ 。

[0022] 本发明的有益技术效果:(1)本发明提出的碳化浸出工艺用 CO_2 代替盐酸等强酸浸出铝基富锂渣,能够高选择性地浸出回收铝基富锂渣中的锂,富锂渣中的铝、铁等杂质元素不溶解,因此无需膜分离和离子交换等复杂的溶液净化过程,能用Li含量为 $0.20\%\sim 0.90\%$ 的铝基富锂渣生产出纯度 $> 99.5\%$ 的碳酸锂产品。(2)本发明提出的碳化浸出工艺与高温水热法相比,反应温度低,流程比较简单,而且锂的碳化浸出及碳酸锂碳化提纯所用设备基本相同,设备投资费用少。(3)本发明基于铝基富锂渣的特性,采用通入 CO_2 的方法进行锂的浸出和净化提纯,反应条件温和,无高温和强酸的处理过程,设备腐蚀轻微。(4)本发明提出的制备碳酸锂的方法便于与现有氧化铝生产流程嫁接,利于推广应用。

附图说明

[0023] 图1为本发明的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0024] 参见图1,一种铝基富锂渣制备碳酸锂的方法,包括以下步骤:(1)将铝基富锂渣与水混合细磨得到混合物,或者将铝基富锂渣首次与水混合、后续与步骤(2)中得到的锂含量 $< 6.00\text{g/L}$ 的碳化浸出液混合细磨得到混合物,将混合物细磨后制备固含量为 $500\text{g/L}\sim 800\text{g/L}$ 、粒度 $+45\mu\text{m}$ 的颗粒含量 $\leq 10\%$ 、溶液中锂含量 $< 5.00\text{g/L}$ 的铝基富锂渣浆液。铝基富锂渣来源于工厂铝酸钠溶液吸附提取锂的过程,铝基富锂渣中的锂的质量百分含量为 $0.20\%\sim 0.90\%$ 。(2)将步骤(1)制备的铝基富锂渣浆液通入含 CO_2 的气体进行碳化浸出得到碳化浸出浆液,碳化浸出的条件是:温度为 $10^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、 CO_2 的通入量为铝基富锂渣中锂反应生成碳酸氢锂理论上消耗的 CO_2 计算值的 $1.5\sim 4.0$ 倍、压力为 $0.02\text{MPa}\sim 2.00\text{MPa}$ 、时间为 $20\text{min}\sim 300\text{min}$ 。通入的含 CO_2 的气体中 CO_2 的体积百分含量为 $15\sim 40\%$,通入的含 CO_2 的气体为锻烧石灰石制备石灰工业生产产生的气体或氧化铝生产熟料窑的烟气;将碳化浸

出浆液过滤后得到碳化浸出液和碳化浸出渣。(3) 如果步骤(2)得到的碳化浸出液中锂含量 $<6.00\text{g/L}$,则将步骤(2)中碳化浸出液返回步骤(1)用于制备铝基富锂渣浆液,重复进行步骤(2)1~3次,直至碳化浸出液中的锂含量为 $6.00\text{g/L}\sim 9.00\text{g/L}$,如果碳化浸出液中锂含量超过 9.00g/L ,会导致锂的浸出率降低;将锂含量为 $6.00\text{g/L}\sim 9.00\text{g/L}$ 的碳化浸出液在 $70^\circ\text{C}\sim 98^\circ\text{C}$ 的条件下热解 $15\text{min}\sim 120\text{min}$ 得到含粗碳酸锂的浆液,含粗碳酸锂的浆液过滤后得到纯度 $\geq 98.5\%$ 粗碳酸锂和热解母液。如果步骤(2)得到的碳化浸出液中锂含量为 $6.00\text{g/L}\sim 9.00\text{g/L}$,则将锂含量为 $6.00\text{g/L}\sim 9.00\text{g/L}$ 的碳化浸出液在 $70^\circ\text{C}\sim 98^\circ\text{C}$ 、 $15\text{min}\sim 120\text{min}$ 的条件下直接进行热解得到含粗碳酸锂的浆液,同样,含粗碳酸锂的浆液过滤后得到纯度 $\geq 98.5\%$ 粗碳酸锂和热解母液。(4) 将步骤(2)中的碳化浸出渣用 $80^\circ\text{C}\sim 95^\circ\text{C}$ 的水洗涤,得到洗液和氢氧化铝;氢氧化铝能用作锂的吸附剂,用于从含锂的铝酸钠溶液中吸附锂再次生成铝基富锂渣,氢氧化铝也能用于添加到拜耳法溶出的闪蒸器中,在 $140^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$ 的条件下溶出回收氧化铝。(5) 将步骤(3)中的热解母液和步骤(4)中的洗液返回步骤(1)作为浸出液,用于制备铝基富锂渣浆液;(6) 将步骤(3)中得到的纯度 $\geq 98.5\%$ 粗碳酸锂经过加水制浆、碳化浸出、热解、过滤和烘干处理后得到纯度 $>99.5\%$ 的碳酸锂产品。

[0025] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步的解释说明。

[0026] 实施例1

[0027] 将Li质量百分含量为 0.90% 的铝基富锂渣加水细磨后制成固含量为 500g/L 的铝基富锂渣浆液,浆液中粒度 $+45\mu\text{m}$ 的颗粒含量为 0.50% ,在 10°C 的条件下通入含有 CO_2 的气体进行第一次碳化浸出得到第一次碳化浸出浆液,第一次碳化浸出时 CO_2 的通入量为铝基富锂渣中锂反应生成碳酸氢锂理论上消耗的 CO_2 计算值的 4.0 倍,第一次碳化浸出通入的含有 CO_2 的气体中 CO_2 含量为 15% ,第一次碳化浸出的压力为 2.00MPa 、反应时间为 20min ,将第一次碳化浸出浆液过滤后得到第一次碳化浸出渣和第一次碳化浸出液,第一次碳化浸出液中锂含量为 4.53g/L ;将第一次碳化浸出渣用 80°C 的水洗涤后得到洗液和 $+45\mu\text{m}$ 颗粒含量为 0.50% 的氢氧化铝,将第一次碳化浸出液和第一次碳化浸出渣的洗液返回用于重新磨制固含量为 500g/L 的铝基富锂渣浆液,溶液中Li含量为 2.75g/L ;在第一次碳化浸出的条件下进行第二次碳化浸出后得到第二次碳化浸出浆液,将第二次碳化浸出浆液过滤后得到第二次碳化浸出渣和Li含量为 7.26g/L 的第二次碳化浸出液,将第二次碳化浸出渣用 80°C 的水洗涤后得到洗液和 $+45\mu\text{m}$ 颗粒含量为 0.50% 的氢氧化铝;将第二次碳化浸出液升温至 70°C 后热解 120min 、进行过滤后得到纯度为 98.5% 的粗碳酸锂和Li含量为 1.72g/L 的热解母液,将热解母液和第二次碳化浸出渣的洗液返回到铝基富锂渣的磨制工序,用于调制铝基富锂渣浆液。将粗碳酸锂加水制成液固比为 $25:1$ 的浆液,在 20°C 的条件下,每立方米浆液以 $120\text{m}^3/\text{h}$ 的通气速度通入 CO_2 体积百分含量为 40% 的气体碳化精制 60min ,过滤后得到碳化精制液,将碳化精制液在 80°C 的条件下热解 60min 后得到精制热解浆液,将精制热解浆液进行过滤、洗涤和烘干后得到纯度为 99.8% 的碳酸锂产品。

[0028] 实施例2

[0029] 将铝基富锂渣加水混合后碳化浸出,得到Li含量为 2.10g/L 的碳化浸出液,再向Li质量百分含量为 0.20% 的铝基富锂渣中加入Li含量为 2.10g/L 的碳化浸出液,细磨后制成固含量为 800g/L 的铝基富锂渣浆液,浆液中粒度 $+45\mu\text{m}$ 的颗粒含量为 10% ,在 60°C 的条件下通入含有 CO_2 的气体进行第一次碳化浸出得到第一次碳化浸出浆液,第一次碳化浸出时 CO_2

的通入量为铝基富锂渣中锂反应生成碳酸氢锂理论上消耗的CO₂计算值的1.5倍,第一次碳化浸出通入的含有CO₂的气体中CO₂含量为40%,第一次碳化浸出的压力为0.02MPa、反应时间为300min,将第一次碳化浸出浆液过滤后得到第一次碳化浸出渣和第一次碳化浸出液,第一次碳化浸出液中锂含量为4.20g/L;将第一次碳化浸出渣用95℃的水洗涤后得到洗液和+45μm颗粒含量为10%的氢氧化铝,将第一次碳化浸出液和第一次碳化浸出渣的洗液返回用于重新磨制固含量为800g/L的铝基富锂渣浆液,溶液中Li含量为2.94g/L。在第一次碳化浸出的条件下进行第二次碳化浸出后得到第二次碳化浸出浆液,将第二次碳化浸出浆液过滤后得到第二次碳化浸出渣和Li含量为5.04g/L的第二次碳化浸出液;将第二次碳化浸出渣用95℃的水洗涤后得到洗液和+45μm颗粒含量为10%的氢氧化铝,将第二次碳化浸出液及第二次碳化浸出渣的洗液返回到铝基富锂渣的磨制工序,用于调制固含量为800g/L的铝基富锂渣浆液,溶液中Li含量为3.52g/L。在第一次碳化浸出的条件下进行第三次碳化浸出后得到第三次碳化浸出浆液,将第三次碳化浸出浆液过滤后得到Li含量为5.63g/L的第三次碳化浸出液和第三次碳化浸出渣,将第三次碳化浸出渣用95℃的水洗涤后得到洗液和+45μm颗粒含量为10%的氢氧化铝,将第三次碳化浸出液和第三次碳化浸出渣的洗液返回到铝基富锂渣磨制工序,用于调制固含量为800g/L的铝基富锂渣浆液,溶液中Li含量为3.94g/L。将铝基富锂渣浆液在第一次碳化浸出的条件下进行第四次碳化浸出后得到第四次碳化浸出浆液,将第四次碳化浸出浆液过滤后得到Li含量为6.04g/L的第四次碳化浸出液和第四次碳化浸出渣,将第四次碳化浸出渣用95℃的水洗涤后得到洗液和+45μm的颗粒含量为10%的氢氧化铝。将第四次碳化浸出液升温至75℃后热解60min、进行过滤后得到纯度为99.0%的粗碳酸锂和Li含量为1.70g/L的热解母液,将热解母液和第四次碳化浸出渣的洗液返回到铝基富锂渣的磨制工序,用于调制铝基富锂渣浆液。将粗碳酸锂加水制成液固比为20:1的浆液,在20℃的条件下,每立方米浆液以150m³/h的通气速度通入CO₂体积百分含量为40%的气体碳化精制90min,过滤后得到碳化精制液,将碳化精制液在80℃的条件下热解60min后得到精制热解浆液,将精制热解浆液进行过滤、洗涤和烘干后得到纯度为99.6%的碳酸锂产品。

[0030] 实施例3

[0031] 将Li质量百分含量为0.51%的铝基富锂渣加水细磨后制成固含量为600g/L的铝基富锂渣浆液,浆液中粒度不含+45μm的颗粒,+30μm的固体颗粒含量为10%,在10℃的条件下通入含有CO₂的气体进行第一次碳化浸出得到第一次碳化浸出浆液,第一次碳化浸出时CO₂的通入量为铝基富锂渣中锂反应生成碳酸氢锂理论上消耗的CO₂计算值的2.5倍,第一次碳化浸出通入的含有CO₂的气体中CO₂含量为15%,第一次碳化浸出的压力为0.60MPa、反应时间为60min。将第一次碳化浸出浆液过滤后得到第一次碳化浸出渣和锂含量为3.42g/L的第一次碳化浸出液;将第一次碳化浸出渣用95℃的水洗涤后得到洗液和粒度+30μm的颗粒含量为10%的氢氧化铝,将第一次碳化浸出液和第一次碳化浸出渣的洗液返回用于重新磨制固含量为600g/L的铝基富锂渣浆液,溶液中Li含量为2.39g/L;在第一次碳化浸出的条件下进行第二次碳化浸出后得到第二次碳化浸出浆液,将第二次碳化浸出浆液过滤后得到第二次碳化浸出渣和锂含量为5.80g/L的第二次碳化浸出液,将第二次碳化浸出渣用95℃的水洗涤后得到洗液和粒度+30μm颗粒含量为10%的氢氧化铝;将第二次碳化浸出液及第二次碳化浸出渣的洗液返回用于重新磨制固含量为600g/L的铝基富锂渣浆液,溶液中Li含量

为4.06g/L。在第一次碳化浸出的条件下进行第三次碳化浸出后得到第三次碳化浸出浆液，将第三次碳化浸出浆液过滤后得到Li含量为7.46g/L的第三次碳化浸出液和第三次碳化浸出渣，将第三次碳化浸出渣用95℃的水洗涤后得到洗液和粒度+30 μm 颗粒含量为10%的氢氧化铝，将第三次碳化浸出液升温至98℃后热解15min、进行过滤后得到纯度为98.6%的粗碳酸锂和Li含量为1.32g/L的热解母液，将热解母液和第三次碳化浸出渣的洗液返回到铝基富锂渣的磨制工序，用于调制铝基富锂渣浆液。将粗碳酸锂加水制成液固比为20:1的浆液，在30℃的条件下，每立方米浆液以100m³/h的通气速度通入CO₂体积百分含量为40%的气体碳化精制180min，过滤后得到碳化精制液，将碳化精制液在80℃的条件下热解60min后得到精制热解浆液，将精制热解浆液进行过滤、洗涤和烘干后得到纯度为99.8%的碳酸锂产品。

[0032] 实施例4

[0033] 将铝基富锂渣加水混合后碳化浸出，得到Li含量为1.60g/L的碳化浸出液，再向Li质量百分含量为0.90%的铝基富锂渣中加入Li含量为1.60g/L的碳化浸出液，细磨后制成固含量为700g/L的铝基富锂渣浆液，浆液中不含+45 μm 的颗粒，+20 μm 的固体颗粒含量为5%，在20℃的条件下通入含有CO₂的气体进行第一次碳化浸出得到第一次碳化浸出浆液，第一次碳化浸出时CO₂的通入量为铝基富锂渣中锂反应生成碳酸氢锂理论上消耗的CO₂计算值的1.7倍，第一次碳化浸出通入的含有CO₂的气体中CO₂含量为30%，第一次碳化浸出的压力为1.00MPa、反应时间为90min，将第一次碳化浸出浆液过滤后得到第一次碳化浸出渣和Li含量为8.86g/L的第一次碳化浸出液，铝基富锂渣中锂的浸出率为80%。将第一次碳化浸出渣用95℃的水洗涤后得到洗液和+20 μm 颗粒含量为5%的氢氧化铝。将第一次碳化浸出液升温至80℃后热解120min、进行过滤后得到纯度为98.5%的粗碳酸锂和Li含量为1.60g/L的热解母液，将热解母液和第一次碳化浸出渣的洗液返回到铝基富锂渣的磨制工序，用于调制铝基富锂渣浆液。将粗碳酸锂加水制成液固比为30:1的浆液，在30℃的条件下，每立方米浆液以200m³/h的通气速度通入CO₂体积百分含量为30%的气体碳化精制90min，过滤后得到碳化精制液，将碳化精制液在80℃的条件下热解60min后得到精制热解浆液，将精制热解浆液进行过滤、洗涤和烘干后得到纯度为99.8%的碳酸锂产品。

[0034] 实施例5

[0035] 将铝基富锂渣加水混合后碳化浸出，得到Li含量为1.62g/L的碳化浸出液，再向Li质量百分含量为0.30%的铝基富锂渣中加入Li含量为1.62g/L的碳化浸出液，细磨后制成固含量为800g/L的铝基富锂渣浆液，浆液中粒度+45 μm 的颗粒含量为10%，在15℃的条件下通入含有CO₂的气体进行第一次碳化浸出得到第一次碳化浸出浆液，第一次碳化浸出时CO₂的通入量为铝基富锂渣中锂反应生成碳酸氢锂理论上消耗的CO₂计算值的1.5倍，第一次碳化浸出通入的含有CO₂的气体中CO₂含量为25%，第一次碳化浸出的压力为1.60MPa、反应时间为150min。将第一次碳化浸出浆液过滤后得到第一次碳化浸出渣和Li含量为4.77g/L的第一次碳化浸出液；将第一次碳化浸出渣用95℃的水洗涤后得到洗液和+45 μm 颗粒含量为10%的氢氧化铝，将第一次碳化浸出液和第一次碳化浸出渣的洗液返回用于重新磨制固含量为800g/L的铝基富锂渣浆液，溶液中Li含量为3.34g/L；在第一次碳化浸出的条件下进行第二次碳化浸出后得到第二次碳化浸出浆液，将第二次碳化浸出浆液过滤后得到第二次碳化浸出渣和Li含量为6.48g/L的第二次碳化浸出液，将第二次碳化浸出渣用95℃的水洗涤

后得到洗液和+45 μm 颗粒含量为10%的氢氧化铝;将第二次碳化浸出液升温至75 $^{\circ}\text{C}$ 后热解90min、进行过滤后得到纯度为98.8%的粗碳酸锂和Li含量为1.62g/L的热解母液,将热解母液和第二次碳化浸出渣的洗液返回到铝基富锂渣的磨制工序,用于调制铝基富锂渣浆液。将粗碳酸锂加水制成液固比为20:1的浆液,在30 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,每立方米浆液以180 m^3/h 的通气速度通入 CO_2 体积百分含量为25%的气体碳化精制90min,过滤后得到碳化精制液,将碳化精制液在80 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下热解60min后得到精制热解浆液,将精制热解浆液进行过滤、洗涤和烘干后得到纯度为99.6%的碳酸锂产品。

[0036] 实施例6

[0037] 将铝基富锂渣加水混合后碳化浸出,得到Li含量为1.60g/L的碳化浸出液,再向Li质量百分含量为0.30%的铝基富锂渣中加入Li含量为1.60g/L的碳化浸出液,细磨后制成固含量为800g/L的铝基富锂渣浆液,浆液中粒度+45 μm 的固体颗粒含量为10%,在25 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下通入含有 CO_2 的气体进行第一次碳化浸出得到第一次碳化浸出浆液,第一次碳化浸出时 CO_2 的通入量为铝基富锂渣中锂反应生成碳酸氢锂理论上消耗的 CO_2 计算值的2.5倍,第一次碳化浸出通入的含有 CO_2 的气体中 CO_2 含量为36%,第一次碳化浸出的压力为1.8MPa、反应时间为45min。将第一次碳化浸出浆液过滤后得到第一次碳化浸出渣和Li含量为4.59g/L的第一次碳化浸出液;将第一次碳化浸出渣用80 $^{\circ}\text{C}$ 的水洗涤后得到洗液和+45 μm 颗粒含量为10%的氢氧化铝,将第一次碳化浸出液和第一次碳化浸出渣的洗液返回用于重新磨制固含量为800g/L的铝基富锂渣浆液,溶液中Li含量为2.98g/L;在第一次碳化浸出的条件下进行第二次碳化浸出后得到第二次碳化浸出浆液,将第二次碳化浸出浆液过滤后得到第二次碳化浸出渣和Li含量为5.96g/L的第二次碳化浸出液,将第二次碳化浸出渣用80 $^{\circ}\text{C}$ 的水洗涤后得到洗液和+45 μm 颗粒含量为10%的氢氧化铝,将第二次碳化浸出液及第二次碳化浸出渣的洗液返回到铝基富锂渣的磨制工序,用于调制固含量为800g/L的铝基富锂渣浆液,溶液中Li含量为3.76g/L;在第一次碳化浸出的条件下进行第三次碳化浸出、过滤后得到Li含量为6.84g/L的第三次碳化浸出液和第三次碳化浸出渣,将第三次碳化浸出渣用80 $^{\circ}\text{C}$ 的水洗涤后得到洗液和+45 μm 颗粒含量为10%的氢氧化铝。将第三次碳化浸出液升温至75 $^{\circ}\text{C}$ 后热解90min、进行过滤后得到纯度为98.9%的粗碳酸锂和Li含量为1.62g/L的热解母液,将热解母液和第三次碳化浸出渣的洗液返回到铝基富锂渣的磨制工序,用于调制铝基富锂渣浆液。将粗碳酸锂加水制成液固比为30:1的浆液,在30 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,每立方米浆液以100 m^3/h 的通气速度通入 CO_2 体积百分含量为36%的气体碳化精制160min,过滤后得到碳化精制液,将碳化精制液在80 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下热解60min后得到精制热解浆液,将精制热解浆液进行过滤、洗涤和烘干后得到纯度为99.7%的碳酸锂产品。

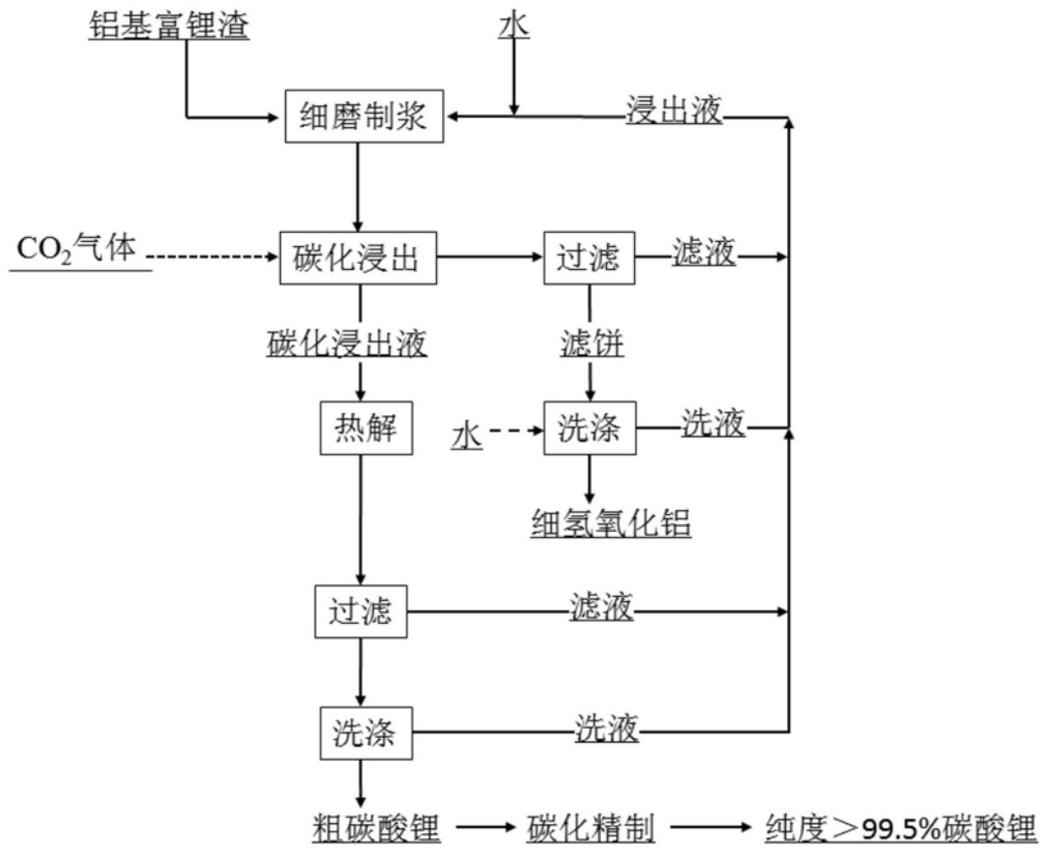


图1