



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110358934 B

(45)授权公告日 2020.05.12

(21)申请号 201910788413.3

(22)申请日 2019.08.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110358934 A

(43)申请公布日 2019.10.22

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 温汉捷 顾汉念 朱丽 罗重光
杜胜江

(74)专利代理机构 北京汇信合知识产权代理有限公司 11335
代理人 张焕响

(51)Int.Cl.
G22B 26/12(2006.01)
G22B 3/42(2006.01)
G22B 1/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 103173611 A,2013.06.26,
CN 208055427 U,2018.11.06,
CN 107034355 A,2017.08.11,
CN 107475537 A,2017.12.15,
CN 1067028 A,1992.12.16,
CN 109487096 A,2019.03.19,
CN 106906359 A,2017.06.30,
CN 110042262 A,2019.07.23,
CN 103114211 A,2013.05.22,
CN 103849761 A,2014.06.11,
崔燄.黔中九架炉组富锂黏土岩系的风化成因及锂的富集规律.《矿物岩石地球化学通报》.2018,
中国科学院地球化学研究所.地化所发现新类型锂矿床世界级锂资源基地初见雏形.《黄金科学技术》.2019,
宋云华.河南某粘土矿中粘土矿物及其稀土、锂等元素的初步研究.《中国科学》.1987,

审查员 陈少东

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

离子交换法提取碳酸盐粘土型锂矿中锂的方法

(57)摘要

本发明公开了离子交换法提取碳酸盐粘土型锂矿中锂的方法,属于锂的提取技术领域,该方法采用铁盐为提取剂,与矿石发生离子交换反应,浸出锂到溶液中;具体包括以下步骤:将粘土型锂矿进行破碎、磨粉,进行高温焙烧活化后,用铁盐溶液在加热条件下进行离子交换反应,采用过滤进行固液分离,所得滤液即为含锂溶液,锂的提取率最高可达90%以上,同时具有成本低、效率高、环境友好、工艺简单等特点,所得溶液接近中性,主要含铝和少量铁等杂质,便于后续分离纯化;本发明为碳酸盐粘土型锂矿这种新型锂资源的开发利用提供了一条重要的新途径。

CN 110358934 B

1. 离子交换法提取碳酸盐粘土型锂矿中锂的方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 粉碎:将矿石破碎,并进行磨细;
 - (2) 焙烧处理:将粉碎后的矿石,进行焙烧处理,所述焙烧处理的温度为450-800℃;
 - (3) 离子交换:向步骤(2)处理后的矿石中加入三价铁盐溶液,在搅拌条件下,进行离子交换反应;
 - (4) 过滤分离:反应结束后,立即进行固液分离,所得溶液即为含锂溶液。
2. 根据权利要求1所述的离子交换法提取碳酸盐粘土型锂矿中锂的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述矿石为碳酸盐粘土型锂矿,磨细至粒度小于100目。
3. 根据权利要求1所述的离子交换法提取碳酸盐粘土型锂矿中锂的方法,其特征在于,在步骤(2)中,所述焙烧处理的保温时间为1h。
4. 根据权利要求1所述的离子交换法提取碳酸盐粘土型锂矿中锂的方法,其特征在于,在步骤(3)中,所述三价铁盐为无机三价铁盐。
5. 根据权利要求4所述的离子交换法提取碳酸盐粘土型锂矿中锂的方法,其特征在于,所述无机三价铁盐为硫酸铁、氯化铁或硝酸铁中的一种。
6. 根据权利要求1所述的离子交换法提取碳酸盐粘土型锂矿中锂的方法,其特征在于,所述三价铁盐溶液的质量分数为5-20%。
7. 根据权利要求6所述的离子交换法提取碳酸盐粘土型锂矿中锂的方法,其特征在于,所述步骤(2)处理后的矿石与三价铁盐溶液的比例为1g:5mL。
8. 根据权利要求1所述的离子交换法提取碳酸盐粘土型锂矿中锂的方法,其特征在于,在步骤(3)中,所述离子交换反应时间为1-4h。

离子交换法提取碳酸盐粘土型锂矿中锂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂的提取技术领域,特别是涉及离子交换法提取碳酸盐粘土型锂矿中锂的方法。

背景技术

[0002] 随着全球石油资源的供需矛盾日益突出,混合动力电动汽车和全动力汽车得到快速推广,人类对锂离子电池的需求也随之上升,这对锂资源的开发和利用也提出了更高的要求。锂资源是重要的新兴产业资源,不但应用广泛,还具有重要的战略意义。世界范围内锂矿的主要类型可以分为三类,即矿石型(伟晶岩型)、卤水型和粘土型三大类。作为新类型锂矿的碳酸盐粘土型锂矿在滇中地区分布广泛,对这些碳酸盐粘土型锂矿进行有效的开发利用,将会有效缓解目前我国所面临的锂资源对外依存度高等战略问题。

[0003] 目前国内外锂资源提取工艺主要针对矿石型(如锂辉石和锂云母)、卤水型(含盐湖型)锂资源,对粘土型锂矿中提锂的研究相对较少。专利申请号为201410098348.9,名称为“一种低品位含锂粘土矿提锂方法”的授权专利,报道了添加辅料(包括硫酸钙、氟化钙和硫酸钠)改性焙烧-堆浸-湿法提锂方法,解决了低品位含锂粘土矿提锂问题。专利申请号为201110437928.2,名称为“从铝质岩中提取金属锂的方法”的授权专利,以稀酸为浸取剂,从经焙烧和焙烧处理的铝质岩中提取锂。类似的技术,“利用混酸分离铝质岩中的锂元素并制备碳酸锂的方法”(申请号为201310037306.X),采用两种稀无机酸和一种有机酸的混合热酸体系,从铝质岩中浸取锂到溶液中。

[0004] 上述已有技术存在的一些不足:焙烧过程需要添加辅料,既会增加成本,又会给后续锂溶液净化带来杂质;浸出过程采用硫酸等无机酸,会得到大量酸性的浸液,对环境友好性差,综合利用难度大;抑或是酸种类多用量大,导致杂质元素的溶出率高。总体上现有技术虽然提取效率高,但存在铝等杂质的浸出率也高,导致后续纯化除杂困难,整体工艺复杂等缺点。

[0005] 本发明提出了用铁盐溶液交换浸取粘土型锂矿中锂的新工艺,为锂资源的开发利用提供了成本低廉、环境友好的新的技术思路。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供离子交换法提取碳酸盐粘土型锂矿中锂的方法,以解决上述现有技术存在的问题,该方法简单,提取成本低,环境友好,提取率高。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0008] 本发明提供一种离子交换法提取碳酸盐粘土型锂矿中锂的方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 粉碎:将矿石破碎,并进行磨细;

[0010] (2) 焙烧处理:将粉碎后的矿石,进行焙烧处理;

[0011] (3) 离子交换:向步骤(2)处理后的矿石中加入三价铁盐溶液,在搅拌条件下,进行离子交换反应;

- [0012] (4) 过滤分离:反应结束后,立即进行固液分离,所得溶液即为含锂溶液。
- [0013] 进一步地,在步骤(1)中,所述矿石为碳酸盐粘土型锂矿,磨细至粒度小于100目。
- [0014] 进一步地,在步骤(2)中,所述焙烧处理的温度为450-800℃,保温时间为1h。
- [0015] 进一步地,在步骤(3)中,所述三价铁盐为无机三价铁盐。
- [0016] 进一步地,所述无机三价铁盐为硫酸铁、氯化铁或硝酸铁中的一种。
- [0017] 进一步地,所述三价铁盐溶液的质量分数为5-20%。
- [0018] 进一步地,所述步骤(2)处理后的矿石与三价铁盐溶液的比例为1g:5mL。
- [0019] 进一步地,在步骤(3)中,所述离子交换反应时间为1-4h。
- [0020] 本发明公开了以下技术效果:
- [0021] 本发明经过大量研究发现,碳酸盐粘土型锂矿是一种特殊的层间吸附态,赋存在粘土矿物的层间。通过高温活化处理后,粘土结构层的锂离子溶出性提高,可以和与锂离子半径相近的阳离子发生交换,其中三价铁离子的半径和锂离子接近。所以本发明提出采用铁盐交换,取得了较好效果。本发明技术方案与已有技术相比具有成本低、效率高、环境友好、工艺简单等特点,所得溶液接近中性,主要含铝和少量铁等杂质,便于后续分离纯化。

具体实施方式

[0022] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0023] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0024] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与本文所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0025] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本申请说明书和实施例仅是示例性的。

[0026] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0027] 本发明中所述的“份”如无特别说明,均按质量份计。

[0028] 实施例1

[0029] 将碳酸盐粘土型锂矿矿石进行破碎,并采用粉碎机磨细至小于100目。在800℃下焙烧,保温1小时后冷却至室温。按1g:5ml加入质量分数为5%的硫酸铁溶液,混合均匀,在恒温水浴振荡器上加热至80℃。在伴有搅拌的条件下进行离子交换反应1小时,趁热过滤,即可得到含锂的溶液,锂的浸出率为60%。

[0030] 实施例2

[0031] 将碳酸盐粘土型锂矿矿石进行破碎,并采用粉碎机磨细至小于100目。在650℃下焙烧,保温1小时后冷却至室温。按1g:5ml加入质量分数为16%的氯化铁溶液,混合均匀,在恒温水浴振荡器上加热至85℃。在伴有搅拌的条件下进行离子交换反应3小时,趁热过滤,即可得到含锂的溶液,锂的浸出率为90.21%。

[0032] 实施例3

[0033] 将碳酸盐粘土型锂矿矿石进行破碎,并采用粉碎机磨细至小于100目。在700℃下焙烧,保温1小时后冷却至室温。按1g:5ml加入质量分数为13%的硝酸铁溶液,混合均匀,在恒温水浴振荡器上加热至78℃。在伴有搅拌的条件下进行离子交换反应2小时,趁热过滤,即可得到含锂的溶液,锂的浸出率为80.21%。

[0034] 实施例4

[0035] 将碳酸盐粘土型锂矿矿石进行破碎,并采用粉碎机磨细至小于100目。在600℃下焙烧,保温1小时后冷却至室温。按1g:5ml加入质量分数为5%的氯化铁溶液,混合均匀,在恒温水浴振荡器上加热至90℃。在伴有搅拌的条件下进行离子交换反应3小时,趁热过滤,即可得到含锂的溶液,锂的浸出率为71%。

[0036] 实施例5

[0037] 将碳酸盐粘土型锂矿矿石进行破碎,并采用粉碎机磨细至小于100目。在600℃下焙烧,保温1小时后冷却至室温。按1g:5ml加入质量分数为15%的氯化铁溶液,混合均匀,在恒温水浴振荡器上加热至90℃。在伴有搅拌的条件下进行离子交换反应3小时,趁热过滤,即可得到含锂的溶液,锂的浸出率为80%。

[0038] 实施例6

[0039] 将碳酸盐粘土型锂矿矿石进行破碎,并采用粉碎机磨细至小于100目。在600℃下焙烧,保温1小时后冷却至室温。按1g:5ml加入质量分数为15%的氯化铁溶液,混合均匀,在恒温水浴振荡器上加热至90℃。在伴有搅拌的条件下进行离子交换反应4小时,趁热过滤,即可得到含锂的溶液,锂的浸出率为85%。

[0040] 实施例7

[0041] 将碳酸盐粘土型锂矿矿石进行破碎,并采用粉碎机磨细至小于100目。在600℃下焙烧,保温1小时后冷却至室温。按1g:5ml加入质量分数为20%的氯化铁溶液,混合均匀,在恒温水浴振荡器上加热至90℃。在伴有搅拌的条件下进行离子交换反应3小时,趁热过滤,即可得到含锂的溶液,锂的浸出率为85%。

[0042] 实施例8

[0043] 将碳酸盐粘土型锂矿矿石进行破碎,并采用粉碎机磨细至小于100目。在600℃下焙烧,保温1小时后冷却至室温。按1g:5ml加入质量分数为15%的氯化铁溶液,混合均匀,在恒温水浴振荡器上加热至80℃。在伴有搅拌的条件下进行离子交换反应1小时,趁热过滤,即可得到含锂的溶液,锂的浸出率为81.43%。

[0044] 实施例9

[0045] 将碳酸盐粘土型锂矿矿石进行破碎,并采用粉碎机磨细至小于100目。在700℃下焙烧,保温1小时后冷却至室温。按1g:5ml加入质量分数为15%的氯化铁溶液,混合均匀,在恒温水浴振荡器上加热至90℃。在伴有搅拌的条件下进行离子交换反应3小时,趁热过滤,

即可得到含锂的溶液,锂的浸出率为90.43%。

[0046] 实施例10

[0047] 将碳酸盐粘土型锂矿矿石进行破碎,并采用粉碎机磨细至小于100目。在600℃下焙烧,保温1小时后冷却至室温。按1g:5ml加入质量分数为15%的氯化铁溶液,混合均匀,在恒温水浴振荡器上加热至70℃。在伴有搅拌的条件下进行离子交换反应1小时,趁热过滤,即可得到含锂的溶液,锂的浸出率为73%。

[0048] 实施例11

[0049] 将碳酸盐粘土型锂矿矿石进行破碎,并采用粉碎机磨细至小于100目。在600℃下焙烧,保温1小时后冷却至室温。按1g:5ml加入质量分数为10%的硝酸铁溶液,混合均匀,在恒温水浴振荡器上加热至90℃。在伴有搅拌的条件下进行离子交换反应3小时,趁热过滤,即可得到含锂的溶液,锂的浸出率为71%。

[0050] 实施例12

[0051] 将碳酸盐粘土型锂矿矿石进行破碎,并采用粉碎机磨细至小于100目。在600℃下焙烧,保温1小时后冷却至室温。按1g:5ml加入质量分数为20%的硝酸铁溶液,混合均匀,在恒温水浴振荡器上加热至90℃。在伴有搅拌的条件下进行离子交换反应3小时,趁热过滤,即可得到含锂的溶液,锂的浸出率为78%。

[0052] 实施例13

[0053] 将碳酸盐粘土型锂矿矿石进行破碎,并采用粉碎机磨细至小于100目。在600℃下焙烧,保温1小时后冷却至室温。按1g:5ml加入质量分数为15%的硝酸铁溶液,混合均匀,在恒温水浴振荡器上加热至90℃。在伴有搅拌的条件下进行离子交换反应4小时,趁热过滤,即可得到含锂的溶液,锂的浸出率为83.70%。

[0054] 实施例14

[0055] 将碳酸盐粘土型锂矿矿石进行破碎,并采用粉碎机磨细至小于100目。在800℃下焙烧,保温1小时后冷却至室温。按1g:5ml加入质量分数为15%的硝酸铁溶液,混合均匀,在恒温水浴振荡器上加热至90℃。在伴有搅拌的条件下进行离子交换反应3小时,趁热过滤,即可得到含锂的溶液,锂的浸出率为75%。

[0056] 实验证明,以上类型无机三价铁盐在离子交换反应时,浸出锂元素各有不同,与三价铁离子的浓度、矿石焙烧温度、反应温度和时间等有关,可以在上述实施例不同条件下具体采用不同的三价铁盐配合三价铁盐的浓度、矿石焙烧温度、反应温度时间,以达到理想的提取效果。

[0057] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。