



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114702048 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210300540.6

C22B 26/12 (2006.01)

(22) 申请日 2022.03.25

C22B 26/10 (2006.01)

(71) 申请人 珠海广隆新材料科技有限公司

C22B 26/22 (2006.01)

地址 519000 广东省珠海市平沙镇丰收路
36号办公楼二楼

C22B 19/30 (2006.01)

(72) 发明人 黄彰标

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202

专利代理师 谢晓华

(51) Int. Cl.

C01D 15/08 (2006.01)

C01D 5/16 (2006.01)

C01D 17/00 (2006.01)

C22B 1/00 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种锂渣固废资源化回收工艺

(57) 摘要

本发明涉及锂渣固废回收技术领域,公开了一种锂渣固废资源化回收工艺,包括以下步骤:S1、酸溶解与分离:将锂渣与水混合均匀,使锂渣被浸润,加入强酸或复合酸,使锂渣中的金属氧化物溶解生成酸盐;水解使难溶物沉淀,分离除去难溶和不溶性固体;S2、去除铁元素:向混合盐溶液中加入液碱搅拌,调整pH为3-3.5,将含铁的沉淀物离心漂洗,得到铁泥;S3、去除铝元素:向混合盐溶液中加入液碱搅拌,调整为6-7,使铝离子沉淀完全,将沉淀分离得到铝泥;S4、去除重金属元素:向混合盐溶液中加入重金属捕收剂,使重金属形成不溶物沉淀分离除去;S5、靶向分离:将剩余的盐溶液进行靶向分离,制得硫酸钾、硫酸钠、碳酸锂、碳酸铯、碳酸铷。



CN 114702048 A

1. 一种锂渣固废资源化回收工艺,其特征在于,包括以下步骤:

S1、酸溶解与分离:将锂渣与水混合均匀,使锂渣被水完全浸润,然后加入强酸或者复合酸,酸的用量为锂渣固含量的20%—40%,使锂渣中锂、钠、钾、铷、铯、镁、铁、铝、锌等金属氧化物完全溶解生成酸盐;

S2、去除铁元素:向完成步骤S1的混合盐溶液中加入液碱,调整混合盐溶液的pH值为3~3.5,并搅拌至均匀,使亚铁离子或者铁离子形成沉淀,然后将沉淀物通过离心机进行离心漂洗,得到铁泥;

S3、去除铝元素:向完成步骤S2的混合盐溶液搅拌中加入液碱调节pH值为6—7,使铝离子沉淀完全,以使铝离子形成胶状的不溶物,将胶状的不溶物通过离心机进行分离、漂洗得到铝泥;

S4、去除重金属元素:向完成步骤S3的混合盐溶液中加入重金属捕收剂,通过重金属捕收剂与金属离子形成Zn、Mg、Ni等难溶物或者不溶物沉淀除去混合盐溶液中的重金属;

S5、靶向分离:将剩余的盐溶液进行靶向分离,通过吸附、沉淀、蒸发结晶、提纯等工序,分别制得硫酸钾、硫酸钠、碳酸锂、碳酸铯、碳酸铷。

2. 根据权利要求1所述的锂渣固废资源化回收工艺,其特征在于:所述步骤S1中酸溶解使用的强酸为硫酸或者氢氟酸,复合酸是两者的混合物。

3. 根据权利要求1所述的锂渣固废资源化回收工艺,其特征在于:所述步骤S2和S3中的液碱为碳酸钠或碳酸氢钠、碳酸氢钾。

4. 根据权利要求1所述的锂渣固废资源化回收工艺,其特征在于:所述步骤S4中加入的重金属捕收剂是TMT有机硫化物螯合剂。

5. 根据权利要求1所述的锂渣固废资源化回收工艺,其特征在于,所述步骤S5包括以下步骤:

S501、提取碳酸锂:向完成步骤S4的混合盐溶液中加入锂吸附剂并搅拌均匀,得到锂渣化合物,再向锂渣中先加入氢氟酸产生 HLiF_2 ,然后再加入钙盐产生 LiOH 和 CaF_2 ,最后加入 CO_2 产生 Li_2CO_3 后提取得到碳酸锂;

S502、提取碳酸铷:向完成步骤S501的混合盐溶液中加入铷捕收剂,经过搅拌沉淀离心后,对铷渣进行焙烧、水溶和加入 CO_2 ,提取碳酸铷;

S503、提取碳酸铯:向完成步骤S502的混合盐溶液中加入铯捕收剂,经搅拌沉淀离心后,对铯渣进行焙烧、水溶和加入 CO_2 ,提取碳酸铯;

S504、提取硫酸钾与硫酸钠:将完成步骤S503的混合盐溶液经过水源热泵处理,在5~15℃低温时结晶为硫酸钾,高温蒸发结晶时产生的蒸馏水可以回输到清水池中,以便蒸馏水循环利用;在中温60~70℃条件下蒸发结晶生产硫酸钠,制得硫酸钠和硫酸钾。

6. 根据权利要求5所述的锂渣固废资源化回收工艺,其特征在于:所述锂吸附剂为第一络合剂,所述第一络合剂为CH-95、聚乙烯异硫脲官能基树脂中的一种或两种的混合物。

7. 根据权利要求5所述的锂渣固废资源化回收工艺,其特征在于:所述铷捕收剂为第二络合剂,所述第二络合剂为BAMBP(4-仲丁基-2-(α -甲苄基)酚,pH值7-8。

8. 根据权利要求5所述的锂渣固废资源化回收工艺,其特征在于:所述铯捕收剂为第三络合剂,所述第三络合剂为BAMBP(4-仲丁基-2-(α -甲苄基)酚,pH值8-9。

一种锂渣固废资源化回收工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及锂渣固废回收技术领域,具体涉及一种锂渣固废资源化回收工艺。

背景技术

[0002] 锂渣是锂辉岩或锂云母经硫酸法生产碳酸锂(酸法锂渣)或经石灰石生产氢氧化锂(碱法锂渣)后产生的滤渣。

[0003] 锂渣中的主要成分分析数据如下表1所示:

序号	名称	含量/%	序号	名称	含量/%
1	SiO ₂	35.45	11	MnO	0.35
2	Al ₂ O ₃	21.84	12	Cs ₂ O	0.3
3	CaO	11.3	13	Na ₂ O	0.3
4	SO ₃	9.4	14	TiO ₂	0.16
5	K ₂ O	7.43	15	P ₂ O ₅	0.14
6	Fe ₂ O ₃	2.69	16	Y ₂ O ₃	0.12
7	F	2.52	17	ZnO	0.05
8	Rb ₂ O	0.63	18	Nb ₂ O ₅	0.02
9	MgO	0.56	19	SnO ₂	0.04
10	Li ₂ O	0.38	20	灼减	6.32

[0005] 从表1所含的化学成分来看,锂渣化学成分复杂,但仍含有不少的锂、铁、铯、铷、铝、锌、钾等资源。随着锂电池的快速发展,使锂盐产量大增,与之相匹配的锂渣增量是锂盐的数倍。由于生产锂的厂家仅提取锂盐,而与锂伴生或者混生的其他贵金属或者物质皆留存于矿渣内未充分提取利用,造成了极大地资源浪费和环境污染。

[0006] 现有的锂渣处理技术多是从锂渣中进一步提取某种单一成分或者将锂渣应用于制备建筑材料,仍然使锂渣回收率和利用价值偏低。

[0007] 基于上述问题,本申请欲提供一种将锂渣中的其他金属进行回收和综合利用的技术方案。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是:现有技术对锂渣的回收率和利用价值低,造成资源浪费和环境污染。

[0009] 为了解决上述技术问题,本发明的目的在于提供一种锂渣固废资源化回收工艺,按照如下步骤进行:

[0010] S1、酸溶解与分离:将锂渣与水混合均匀,使锂渣被水完全浸润,然后加入强酸或者复合酸,酸的用量为锂渣固含量的20%—40%,以使锂渣中锂、钠、钾、铷、铯、镁、铁、铝、锌等金属氧化物完全溶解生成酸盐;具体的,锂渣在水与酸的混合溶液中,发生系列化学反应,有代表性的反应如下:

[0011] $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

[0012] $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

[0013] $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;

[0014] $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;

[0015] $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{FePO}_4\downarrow + 3\text{H}_2\text{SO}_4$;

[0016] 锂渣中的氟在锂渣中以氟化铝、氟化钠、氟化钾、氟化钙、氟化镁的形式存在。

[0017] $\text{CaO} + 2\text{HF} = \text{CaF}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

[0018] 在酸溶液中,溶解度高的氟酸盐解离形成氟离子与金属阳离子,在搅拌混合后氟离子与钙离子结合,形成难溶且化学性质稳定的氟化钙,通过酸溶解和水解的方式使难溶物沉淀,实现无害化。

[0019] 在步骤S1酸溶、水解实现无害化后,混合溶液中主要分为两种物质:不溶性固体和溶解性混合盐,不溶性固体物质的成分如表2所示:

[0020] 表2

[0021]

序号	名称	含量
1	Al_2O_3	25.00%
2	SiO_2	42.15%
3	TiO_2	0.20%
4	CaF_2	6.52%
5	CaSO_4	23.22%
6	MgHPO_4	0.30%
7	其它	2.61%

[0022] 从化学成分可知,不溶性固体主要由 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 CaF_2 、 CaSO_4 、 MgHPO_4 等物质组成,将含有不溶固体和混合盐的混合溶液通过离心机分离、漂洗除去难溶和不溶性固体,该部分不溶性固体不含容易导致钢筋腐蚀的氯离子,可以作为建材用材料,实现资源化利用,如作为混凝土矿物外加剂、免烧生态水泥等使用。

[0023] 分离不溶性固体后,混合盐溶液中主要为:硫酸钠、硫酸钾、硫酸锂、硫酸铁、硫酸铯、硫酸铷、硫酸铝、硫酸锌的混合物。然后通过调节pH,分别实现 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 等重金属的分步沉淀与分离,实现资源化利用。对剩余的盐溶液进行靶向分离。吸附、沉淀、蒸发结晶、提纯等工序,得到硫酸钾、硫酸钠、碳酸锂、碳酸铯、碳酸铷等产品。具体步骤如下:

[0024] S2、去除铁元素:向完成步骤S1的混合盐溶液中加入液碱,调整混合盐溶液的pH值为3~3.5,并搅拌至均匀,以使亚铁离子或者铁离子形成沉淀,然后将含铁的沉淀物通过离心机进行离心漂洗,得到含铁量较高的铁泥,以便作为钢铁厂的原料进行销售;

[0025] S3、去除铝元素:向完成步骤S2的混合盐溶液搅拌中加入液碱调节pH值为6-7,使铝离子沉淀完全,以使铝离子形成胶状的不溶物,将胶状的不溶物通过离心机进行分离、漂洗得到含铝量较高的铝泥,含铝泥可以进一步销售给专业公司资源化利用,以进一步提高锂渣固废的价值。

[0026] S4、去除重金属元素:向完成步骤S3的混合盐溶液中加入重金属捕收剂,通过重金属捕收剂与金属离子形成Zn、Mg、Ni等难溶物或者不溶物沉淀除去混合盐溶液中的重金属,可外销。

[0027] S5、靶向分离：将剩余的盐溶液进行靶向分离，通过吸附、沉淀、蒸发结晶、提纯等工序，制得硫酸钾、硫酸钠、碳酸锂、碳酸铯、碳酸铷。由于碳酸盐易于保存，并且可以作为其他盐生产的原料，属于中间产品，故产品以碳酸锂、碳酸铯、碳酸铷的形式用于供应。而硫酸钾符合国家钾肥标准GBT2040-2017，可以作为化肥销售，也可以用于其它化工领域。硫酸钠中杂质含量不高，符合工业盐标准GB/T5462-2015，可以作为一般工业原料销售。

[0028] 优选的，所述步骤S1至S5中固液分离、漂洗、蒸发、冷凝、提纯的水溶液全部循环使用，用于逆流漂洗步骤S1中的锂渣，实现废水零排放。生产过程中将各搅拌混合池加盖、尾气收集后进行集中喷淋吸收，吸收液混合回用水循环使用，确保不对环境产生影响。

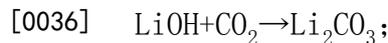
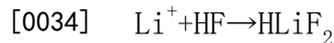
[0029] 优选的，所述步骤S1中酸溶解使用的强酸为硫酸或者氢氟酸，或者两者组成的复合酸，硫酸、氢氟酸可以为副产酸，以降低回收成本，提高资源利用率。

[0030] 优选的，所述步骤S2和S3中的液碱为碳酸钠或碳酸氢钠或碳酸氢钾或氢氧化钠，或几种的混合物，以调整含酸的混合盐溶液的pH值至适合沉淀该步骤要除去的金属离子。

[0031] 优选的，所述步骤S4中加入的重金属捕收剂是TMT有机硫化物螯合剂。

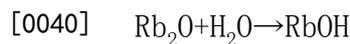
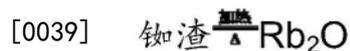
[0032] 优选的，所述步骤S5包括以下步骤：

[0033] S501、提取碳酸锂：向完成步骤S4的混合盐溶液中加入锂吸附剂并搅拌沉淀、离心，得到锂渣化合物，再向锂渣化合物中先加入氢氟酸产生 HLiF_2 ，然后再加入钙盐产生 LiOH 和 CaF_2 ，最后加入 CO_2 产生 Li_2CO_3 后提取得到碳酸锂；每一步所对应的反应式如下：



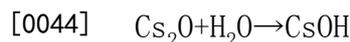
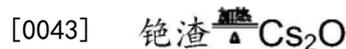
[0037] 所述锂吸附剂是第一络合剂，所述第一络合剂为CH-95、聚乙烯异硫脲官能基树脂中的一种或两种的混合物。

[0038] S502、提取碳酸铷：向完成步骤S501的混合盐溶液中加入铷捕收剂，经过搅拌沉淀离心后，对铷渣进行焙烧、水溶和加入 CO_2 ，提取碳酸铷；每一步骤对应的反应式如下：



[0041] $\text{RbOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Rb}_2\text{CO}_3$ ；铯捕收剂是第二络合剂，第二络合剂具体是指BAMBP (4-仲丁基-2-(α -甲苯基)酚，pH值7-8。

[0042] S503、提取碳酸铯：向完成步骤S502的混合盐溶液中加入铯捕收剂，经搅拌沉淀离心后，对铯渣进行焙烧、水溶和加入 CO_2 ，提取碳酸铯；每一步骤的反应如下：



[0045] $\text{CsOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Cs}_2\text{CO}_3$ ；铯捕收剂是第三络合剂，第三络合剂具体是指BAMBP (4-仲丁基-2-(α -甲苯基)酚，pH值8-9。

[0046] S504、提取硫酸钾与硫酸钠：将完成步骤S503的混合盐溶液经过水源热泵处理，在5~15℃低温时结晶为硫酸钾，高温蒸发结晶时产生的蒸馏水可以回输到清水池中，以便蒸馏水循环利用；在中温60~70℃条件下蒸发结晶生产硫酸钠，制得硫酸钠和硫酸钾。

[0047] 相比现有技术，本发明具有以下优点：

组成,将含有不溶固体和混合盐的混合溶液通过离心机分离、漂洗等分离步骤除去难溶和不溶性固体,该部分不溶性固体不含容易导致钢筋腐蚀的氯离子,可以作为建材用材料,实现资源化利用,如作为混凝土矿物外加剂、免烧生态水泥等使用。

[0064] 分离不溶性固体后,混合盐溶液中主要为:硫酸钠、硫酸钾、硫酸锂、硫酸铁、硫酸铯、硫酸铷、硫酸铝、硫酸锌的混合物。然后通过调节pH,分别实现 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 等重金属的分步沉淀与分离,实现资源化利用。对剩余的盐溶液进行靶向分离。吸附、沉淀、蒸发结晶、提纯等工序,得到硫酸钾、硫酸钠、碳酸锂、碳酸铯、碳酸铷等产品。

[0065] S2、去除铁元素:向完成步骤S1的混合盐溶液中加入碳酸钠,调整混合盐溶液的pH值为3.2,并搅拌至均匀,以使亚铁离子或者铁离子形成沉淀,然后将含铁的沉淀物通过离心机进行离心漂洗,得到含铁量较高的铁泥,以便作为钢铁厂的原料进行销售;

[0066] S3、去除铝元素:向完成步骤S2的混合盐溶液搅拌中加入碳酸钠调节pH值为6.5,使铝离子沉淀完全,以使铝离子形成胶状的不溶物,将胶状的不溶物通过离心机进行分离、漂洗得到含铝量较高的铝泥,含铝泥可以销售给专业公司资源化利用,以进一步提高锂渣固废的价值。

[0067] S4、去除重金属元素:向完成步骤S3的混合盐溶液中加入重金属捕收剂TMT有机硫化物螯合剂,通过重金属捕收剂与金属离子形成Zn、Mg、Ni等难溶物或者不溶物,然后通过沉淀除去混合盐溶液中的重金属,可销售。

[0068] S5、靶向分离:将剩余的盐溶液进行靶向分离,具体包括以下步骤:

[0069] S501、提取碳酸锂:向完成步骤S4的混合盐溶液中加入锂吸附剂并搅拌沉淀、离心,得到锂渣化合物,再向锂渣化合物中先加入氢氟酸产生 HLiF_2 ,然后再加入钙盐产生 LiOH 和 CaF_2 ,最后加入 CO_2 产生 Li_2CO_3 后提取得到碳酸锂,所述锂吸附剂为第一络合剂,所述第一络合剂具体为CH-95;

[0070] S502、提取碳酸铷:向完成步骤S501的混合盐溶液中加入铷捕收剂,经过搅拌沉淀离心后,对铷渣进行焙烧、水溶和加入 CO_2 ,提取碳酸铷,所述铷捕收剂为第二络合剂,所述第二络合剂具体为BAMBP(4-仲丁基-2-(α -甲苯基)酚,pH值7-8;

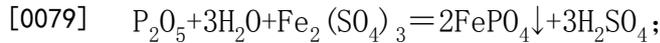
[0071] S503、提取碳酸铯:将完成步骤S502的混合盐溶液中加入铯捕收剂,经搅拌沉淀离心后,对铯渣进行焙烧水溶和加入 CO_2 ,提取碳酸铯,所述铯捕收剂为第三络合剂,所述第三络合剂具体为BAMBP(4-仲丁基-2-(α -甲苯基)酚,pH值8-9;

[0072] S504、提取硫酸钾与硫酸钠:将完成步骤S503的混合盐溶液经过水源热泵处理,在8~10℃低温时结晶为硫酸钾,高温蒸发结晶时产生的蒸馏水可以回输到清水池中,以便蒸馏水循环利用;在中温65℃条件下蒸发结晶生产硫酸钠,制得硫酸钠和硫酸钾。

[0073] 实施例2:本实施例提供一种锂渣固废资源化回收工艺,按照如下步骤进行:

[0074] S1、酸溶解与分离:将1t锂渣与水混合均匀,使锂渣被水完全浸润,然后加入硫酸和氢氟酸,硫酸和氢氟酸的摩尔比为1:1,硫酸和氢氟酸的用量为锂渣固含量的25%,使锂渣中锂、钠、钾、铷、铯、镁、铁、铝、锌等金属氧化物完全溶解生成酸盐;在本实施例中,硫酸使用浓度为50wt%的副产酸,副产酸相比试剂级硫酸价格更适宜,以降低回收成本,提高资源利用率。具体的,锂渣在水与硫酸的混合溶液中,发生系列化学反应,有代表性的反应如下:

[0075] $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;



[0080] 在步骤S1酸溶、水解实现无害化后,混合溶液中主要分为两种物质:不溶性固体和溶解性混合盐,不溶性固体物质的成分如表4所示:

[0081] 表4

序号	名称	含量
1	Al_2O_3	25.00%
2	SiO_2	42.15%
3	TiO_2	0.20%
4	CaF_2	6.52%
5	$CaSO_4$	23.22%
6	$MgHPO_4$	0.30%
7	其它	2.61%

[0083] 从化学成分可知,不溶性固体主要由 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 CaF_2 、 $CaSO_4$ 、 $MgHPO_4$ 等物质组成,将含有不溶固体和混合盐的混合溶液通过离心机分离、漂洗等分离步骤除去难溶和不溶性固体,该部分不溶性固体不含容易导致钢筋腐蚀的氯离子,可以作为建材用材料,实现资源化利用,如作为混凝土矿物外加剂、免烧生态水泥等使用。

[0084] 分离不溶性固体后,混合盐溶液中主要为:硫酸钠、硫酸钾、硫酸锂、硫酸铁、硫酸铯、硫酸铷、硫酸铝、硫酸锌的混合物。然后通过调节pH,分别实现 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 等重金属的分步沉淀与分离,实现资源化利用。对剩余的盐溶液进行靶向分离。吸附、沉淀、蒸发结晶、提纯等工序,得到硫酸钾、硫酸钠、碳酸锂、碳酸铯、碳酸铷等产品。

[0085] S2、去除铁元素:向完成步骤S1的混合盐溶液中加入碳酸氢钠,调整混合盐溶液的pH值为3.2,并搅拌至均匀,以使亚铁离子或者铁离子形成沉淀,然后将含铁的沉淀物通过离心机进行离心漂洗,得到含铁量较高的铁泥,以便作为钢铁厂的原料进行销售;

[0086] S3、去除铝元素:向完成步骤S2的混合盐溶液搅拌中加入碳酸氢钠调节pH值为6.5,使铝离子沉淀完全,以使铝离子形成胶状的不溶物,将胶状的不溶物通过离心机进行分离、漂洗得到含铝量较高的铝泥,含铝泥可以销售给专业公司资源化利用,以进一步提高锂渣固废的价值。

[0087] S4、去除重金属元素:向完成步骤S3的混合盐溶液中加入重金属捕收剂TMT有机硫化物螯合剂,通过重金属捕收剂与金属离子形成Zn、Mg、Ni等难溶物或者不溶物沉淀除去混合盐溶液中的重金属,可销售。

[0088] S5、靶向分离:将剩余的盐溶液进行靶向分离,具体的包括以下步骤:

[0089] S501、提取碳酸锂:向完成步骤S4的混合盐溶液中加入锂吸附剂并搅拌沉淀、离心,得到锂渣化合物,再向锂渣化合物中先加入氢氟酸产生 $HLiF_2$,然后再加入钙盐产生 $LiOH$ 和 CaF_2 ,最后加入 CO_2 产生 Li_2CO_3 后提取得到碳酸锂,所述锂吸附剂为第一络合剂,所述第一络合剂具体为CH-95;

[0090] S502、提取碳酸铷:向完成步骤S501的混合盐溶液中加入铷捕收剂,经过搅拌沉淀

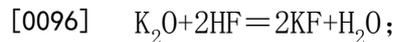
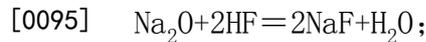
离心后,对铷渣进行焙烧、水溶和加入CO₂,提取碳酸铷,所述铷捕收剂为第二络合剂,所述第二络合剂具体为BAMBP(4-仲丁基-2-(α-甲苯基)酚,pH值7-8;

[0091] S503、提取碳酸铯:将完成步骤S502的混合盐溶液中加入铯捕收剂,经搅拌沉淀离心后,对铯渣进行焙烧、水溶和加入CO₂,提取碳酸铯,所述铯捕收剂为第三络合剂,所述第三络合剂具体为BAMBP(4-仲丁基-2-(α-甲苯基)酚,pH值8-9;

[0092] S504、提取硫酸钾与硫酸钠:将完成步骤S503的混合盐溶液经过水源热泵处理,在8~10℃低温时结晶为硫酸钾,高温蒸发结晶时产生的蒸馏水可以回输到清水池中,以便蒸馏水循环利用;在中温65℃条件下蒸发结晶生产硫酸钠,制得硫酸钠和硫酸钾。

[0093] 实施例3:本实施例提供一种锂渣固废资源化回收工艺,按照如下步骤进行:

[0094] S1、酸溶解与分离:将1t锂渣与水混合均匀,使锂渣被水完全浸润,然后加入氢氟酸,氢氟酸的用量为锂渣固含量的25%,使锂渣中锂、钠、钾、铷、铯、镁、铁、铝、锌等金属氧化物完全溶解生成酸盐;在本实施例中,氢氟酸使用浓度为50wt%的副产酸,副产酸相比试剂级氢氟酸价格更适宜,以降低回收成本,提高资源利用率。具体的,锂渣在水与硫酸的混合溶液中,发生系列化学反应,有代表性的反应如下:



[0099] 在步骤S1酸溶、水解实现无害化后,混合溶液中主要分为两种物质:不溶性固体和溶解性混合盐,不溶性固体物质的成分如表5所示:

[0100] 表5

[0101]

序号	名称	含量
1	Al ₂ O ₃	25.00%
2	SiO ₂	42.15%
3	TiO ₂	0.20%
4	CaF ₂	6.52%
5	CaSO ₄	23.22%
6	MgHPO ₄	0.30%
7	其它	2.61%

[0102] 从化学成分可知,不溶性固体主要由Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、CaF₂、CaSO₄、MgHPO₄等物质组成,将含有不溶固体和混合盐的混合溶液通过离心机分离、漂洗等分离步骤除去难溶和不溶性固体,该部分不溶性固体不含容易导致钢筋腐蚀的氯离子,可以作为建材用材料,实现资源化利用,如作为混凝土矿物外加剂、免烧生态水泥等使用。

[0103] 分离不溶性固体后,混合盐溶液中主要为:硫酸钠、硫酸钾、硫酸锂、硫酸铁、硫酸铯、硫酸铷、硫酸铝、硫酸锌的混合物。然后通过调节pH,分别实现Fe³⁺、Al³⁺、Zn²⁺等重金属的分步沉淀与分离,实现资源化利用。对剩余的盐溶液进行靶向分离。吸附、沉淀、蒸发结晶、提纯等工序,得到硫酸钾、硫酸钠、碳酸锂、碳酸铯、碳酸铷等产品。

[0104] S2、去除铁元素:向完成步骤S1的混合盐溶液中加入碳酸钠,调整混合盐溶液的pH值为3.2,并搅拌至均匀,以使亚铁离子或者铁离子形成沉淀,然后将含铁的沉淀物通过离

离心机进行离心漂洗,得到含铁量较高的铁泥,以便作为钢铁厂的原料进行销售;

[0105] S3、去除铝元素:向完成步骤S2的混合盐溶液搅拌中加入碳酸钠调节pH值为6.5,使铝离子沉淀完全,以使铝离子形成胶状的不溶物,将胶状的不溶物通过离心机进行分离、漂洗得到含铝量较高的铝泥,含铝泥可以销售给专业公司资源化利用,以进一步提高锂渣固废的价值。

[0106] S4、去除重金属元素:向完成步骤S3的混合盐溶液中加入重金属捕收剂TMT有机硫化物螯合剂,通过重金属捕收剂与金属离子形成Zn、Mg、Ni等难溶物或者不溶物沉淀除去混合盐溶液中的重金属,可销售。

[0107] S5、靶向分离:将剩余的盐溶液进行靶向分离,具体包括以下步骤:

[0108] S501、提取碳酸锂:向完成步骤S4的混合盐溶液中加入锂吸附剂并搅拌沉淀、离心,得到锂渣化合物,再向锂渣化合物中先加入氢氟酸产生 $HLiF_2$,然后再加入钙盐产生 $LiOH$ 和 CaF_2 ,最后加入 CO_2 产生 Li_2CO_3 后提取得到碳酸锂,所述锂吸附剂为第一络合剂,所述第一络合剂具体为CH-95;

[0109] S502、提取碳酸铷:向完成步骤S501的混合盐溶液中加入铷捕收剂,经过搅拌沉淀离心后,对铷渣进行焙烧、水溶和加入 CO_2 ,提取碳酸铷,所述铷捕收剂为第二络合剂,所述第二络合剂具体为BAMBP(4-仲丁基-2-(α -甲苯基)酚,pH值7-8;

[0110] S503、提取碳酸铯:将完成步骤S502的混合盐溶液中加入铯捕收剂,经搅拌沉淀离心后,对铯渣进行焙烧、水溶和加入 CO_2 ,提取碳酸铯,所述铯捕收剂为第三络合剂,所述第三络合剂具体为BAMBP(4-仲丁基-2-(α -甲苯基)酚,pH值8-9;

[0111] S504、提取硫酸钾与硫酸钠:将完成步骤S503的混合盐溶液经过水源热泵处理,在 $8\sim 10^\circ C$ 低温时结晶为硫酸钾,高温蒸发结晶时产生的蒸馏水可以回输到清水池中,以便蒸馏水循环利用;在中温 $65^\circ C$ 条件下蒸发结晶生产硫酸钠,制得硫酸钠和硫酸钾。

[0112] 在实施例1-3的回收工艺中,通过吸附、沉淀、蒸发结晶、提纯等工序,制得硫酸钾、硫酸钠、碳酸锂、碳酸铯、碳酸铷。由于碳酸盐易于保存,并且可以作为其他盐生产的原料,属于中间产品,故产品以碳酸锂、碳酸铯、碳酸铷的形式用于供应。而硫酸钾符合国家钾肥标准GBT2040-2017,可以作为化肥销售,也可以用于其它化工领域。硫酸钠中杂质含量不高,符合工业盐标准GB/T5462-2015,可以作为一般工业原料销售。实施例1-3的所述步骤S1至S5中固液分离、漂洗、蒸发、冷凝、提纯的水溶液全部循环使用,用于逆流漂洗步骤S1中的锂渣,实现废水零排放,节省水资源。生产过程中将各搅拌混合池加盖、尾气收集后进行集中喷淋吸收,吸收液混合回用水循环使用,确保不对环境产生影响。

[0113] 将锂渣固废资源化回收工艺的实施例1-3与对比文件1(CN108273826B)的实施例1-3,对比文件2(CN108101077A)的实施例10进行工艺成本、利用率和整体价值三个方面进行数据对比,对比数据如下表6:

[0114] 表6锂渣固废资源化回收工艺数据对比表

对比项	实施例	工艺成本(元/吨)	锂渣利用率/%	整体价值(元/吨)
[0115] 对比文件 1	实施例 1	310	97.04	360-1000
	实施例 2	425	98.02	245-1000
	实施例 3	185	99.1	485-1000
对比文件 2	实施例 10	8680	98.5	10144.836
本申请	实施例 1	(50,硫酸)+1000	95	8419.7065-8582.2203

[0116]	实施例 2	(25, 硫酸+1353.75, 氢氟酸)+1000	95	8419.7065-8582.2203
	实施例 3	(2707.5, 氢氟酸)+1000	95	8419.7065-8582.2203

[0117] 其中,对比文件1所得的水泥掺合料的市场价约为50元/吨,而所得的锂质叶腊石的生产成本为185-425元/吨不等,制备玻纤用的叶腊石微粉的市场价为620元/吨,预估潜在价值为1000元/吨。对比文件2锂盐以工业级硫酸锂市价475400元/吨计算硫酸锂价值,硅钙钾镁锂肥料以硅钙镁颗粒肥720元/吨为基础计算其参考价值。本发明的几种提取物的售价情况为:50%工业硫酸200元/吨,氢氟酸以10830元/吨,含有 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 CaF_2 、 $CaSO_4$ 、 $MgHPO_4$ 等物质的不溶物或难溶物的建筑材料售价以对比文件1的水泥掺合料市价计算,含铁量较高的铁泥售价为800-1000元/吨,铝锌泥售价为1200-1800元/吨,氟化钙的售价为1500-200元/吨,碳酸锂售价为471352元/吨,碳酸铷售价为150000元/吨,碳酸铯售价为350000元/吨,硫酸钾售价为5066元/吨,硫酸钠售价为580元/吨,以上产物的量均由锂渣中的含量换算成相应的产物制得量,本申请以上售价源自生意社和阿里巴巴2022年3月21日报价,本申请的工艺成本部分括号内为强酸或复合酸的成本,由于其他操作和成本基本一致,统一以1000元计算人力、能源和除酸之外的物料成本。

[0118] 从表6可以得出,本申请的锂渣固废资源化回收工艺在具有一定成本的基础上回收锂渣,不仅能够提高锂渣的利用率,还将锂渣的整体价值由回收前仅作为建筑材料的每吨50元提高到4874.7203-7532.2203元/吨,相比对文件1的1000元/吨的最高整体价值高出很多,相比对比文件2的整体价值1464.836仍高出很多,提高了锂渣的整体利用价值。

[0119] 综上,本发明的锂渣固废资源化回收工艺,将锂渣由之前的仅用于制备建筑材料改进为细分回收利用,通过分离技术生产的锂、钠、钾、铯、铷、锌、铝、铁具有较大的市场竞争力,提高了锂渣的回收率,使含有的金属和非金属均得到有效的利用,综合利用率达到95%;避免了锂渣中其他金属的浪费和造成污染,变废为宝,保护环境,提高了锂渣的综合利用价值,产生经济和社会价值。

[0120] 上述实施方式仅为本发明的优选实施方式,不能以此来限定本发明保护的范围,本领域的技术人员在本发明的基础上所做的任何非实质性的变化及替换均属于本发明所要求保护的范围。



图1