



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115108569 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 27

(21) 申请号 202210944482.0

(22) 申请日 2022.08.08

(71) 申请人 宜春天卓新材料有限公司
地址 336199 江西省宜春市万载县工业园区新能源新材料产业园

(72) 发明人 张明 吴金婷 王家前 叶盛旗
张涛 吴进方

(74) 专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务所(普通合伙) 11350
专利代理师 李玲玲

(51) Int. Cl.
C01D 15/02 (2006.01)
C01D 3/02 (2006.01)

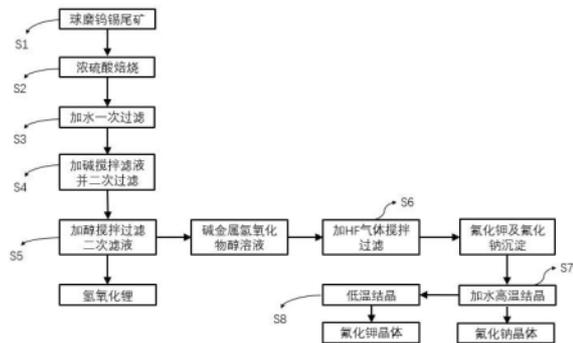
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法,包括如下步骤:步骤S1、球磨钨锡尾矿;步骤S2、浓硫酸焙烧;步骤S3、加水一次过滤;步骤S4、加碱搅拌滤液并二次过滤;步骤S5、加醇搅拌过滤二次滤液;步骤S6、加HF气体搅拌过滤;步骤S7、加水高温结晶;步骤S8、低温结晶。本申请依据钨锡尾矿中金属含量高,尤其是锡含量高的特点,及碱金属含量高的特点,针对性设计提取方案,有效排除了锡对之后碱金属提取的影响,分别得到氢氧化锂、氟化钠及氟化钾,提高了锂资源回收率,减少浪费。



1. 一种利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

步骤S1、球磨钨锡尾矿,混合所述钨锡尾矿、硫酸盐、及蔗糖钙溶液进行湿法球磨;

步骤S2、浓硫酸焙烧,将步骤S1得到混合浆料与浓硫酸一起焙烧;

步骤S3、加水一次过滤,将步骤S2中浓硫酸焙烧后的粉体加入水中并搅拌过滤,得到滤液及滤渣;

步骤S4、加碱搅拌滤液并二次过滤,将所述步骤S3得到的滤液中加入氢氧化钠溶液,并进行搅拌得到混合液体,并对所述混合液体进行二次过滤,得到氢氧化物沉淀及二次滤液;

步骤S5、加醇搅拌过滤二次滤液,对乙醇加入所述步骤S4得到的所述二次滤液,并进行搅拌后过滤得到氢氧化锂沉淀及碱金属氢氧化物醇溶液;

步骤S6、加HF气体搅拌过滤,将氟化氢气体通入所述步骤S5得到的所述碱金属氢氧化物醇溶液,并搅拌过滤,得到滤液及滤渣,所述滤渣包括氟化钾、及氟化钠;

步骤S7、加水高温结晶,在所述步骤S6中的滤渣中加入过量的水使得滤渣全部溶解后在80℃以上蒸发结晶,氟化钠晶体生产后,及在氟化钾析出之前,停止高温结晶,并过滤收集氟化钠晶体,及含氟化钾的滤液;

步骤S8、低温结晶,对所述步骤S7中的滤液进行10℃蒸发结晶,得到氟化钾晶体。

2. 根据权利要求1所述的一种利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法,其特征在于,在混合所述钨锡尾矿、所述硫酸盐、及所述蔗糖钙溶液进行湿法球磨前,预先对所述钨锡尾矿进行湿法球磨。

3. 根据权利要求2所述的一种利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法,其特征在于,所述步骤S1中,所述硫酸盐包括硫酸钠和硫酸钙;所述步骤S1湿法球磨得到的混合浆料中水所占的质量百分含量不超过10%。

4. 根据权利要求3所述的一种利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法,其特征在于,所述步骤S2中,所用的浓硫酸为质量百分含量为98%的浓硫酸,所述焙烧温度为700-1000℃,所述混合浆料与浓硫酸的混合顺序为:所述浓硫酸分多次加入所述混合浆料,并持续搅拌。

5. 根据权利要求4所述的一种利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法,其特征在于,所述步骤S2的焙烧过程在焙烧炉中进行,所述焙烧炉具有纯水进口、混合液出口、及搅拌装置,在所述步骤S3中,在所述焙烧过程完成后,纯水通过所述纯水进口通入所述焙烧炉中,同时搅拌装置开启,搅拌混合焙烧后粉体及纯水形成混合液后经所述混合液出口排出至连续过滤装置,得到滤液及滤渣;所述连续过滤装置包括移动滤网、及驱动装置,在所述混合液出口排出所述混合液的过程中,所述滤渣被过滤至所述移动滤网上方,所述驱动装置带动所述移动滤网持续性带走滤渣。

6. 根据权利要求5所述的一种利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法,其特征在于,所述步骤S4中,加入所述氢氧化钠溶液至沉淀不再生成,且经搅拌后的混合液体中PH范围在8-9。

7. 根据权利要求6所述的一种利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法,其特征在于,在所述步骤S4中,所述氢氧化钠溶液的添加过程为逐次添加,当所述氢氧化钠溶液添加至混合液体PH为7时,之后的每次添加氢氧化钠溶液后均需要搅拌混合后并测量混

合溶液的PH;当所述氢氧化钠溶液添加至混合液体PH为7之后,每次添加的所述氢氧化钠溶液不能使得混合溶液PH增长超过1;当加入所述氢氧化钠溶液至沉淀不再生成,且经搅拌后的混合液体中PH范围在8-9后,再加入10-50ml浓度为3-5mol/L的稀硫酸溶液,并观测是否有沉淀生产。

8. 根据权利要求7所述的一种利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法,其特征在于,所述步骤S5中,加入乙醇至不在生成沉淀为准,并过滤得到,氟化钾及氟化钠沉淀。

9. 根据权利要求8所述的一种利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法,其特征在于,所述步骤S6中,所述氟化氢气体通入所述碱金属氢氧化物醇溶液,至不再生成沉淀;

步骤S6过滤过程采用连续过滤装置,得到滤液及滤渣;所述连续过滤装置包括移动滤网、及驱动装置,滤渣被过滤至所述移动滤网上方,所述驱动装置带动所述移动滤网持续性带走滤渣;

所述步骤S6过程中,所述滤液的PH范围在7-8,当所述滤液PH小于7时,需添加氢氧化钠溶液;

所述步骤S6过程中不另外设置氟化氢气体回收装置。

10. 根据权利要求9所述的一种利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法,其特征在于,在所述步骤S7中、及所述步骤S8中,预先测定所述步骤S6得到的包含氟化钾及氟化钠的滤渣的总质量M0,根据氟化钾在80℃的溶解度,计算出溶解质量为M0的氟化钾,对应所用的水质量Mk,并换算为对应水的体积Vk;

根据氟化钠在80℃的溶解度,计算出溶解质量为M0的氟化钠,对应所用的水的质量Mn,并换算为对应水的体积Vn;

对所述步骤S6得到的氟化钾及氟化钠沉淀中加水直至沉淀完全溶解形成均一溶液,后在80℃蒸发结晶,直至溶液中所剩水的体积为Vk',同时过滤,得到氟化钠晶体及高温结晶后的滤液;

对高温结晶后的滤液降温至10℃并蒸发结晶,得到氟化钾晶体;

其中, $V_k < V_k' < 2V_k$ 征在于,

所述步骤S7的80℃蒸发结晶过程中,采用多次过滤方式,最后一次过滤为高温结晶结束后,降温过程开始前。

一种利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及矿山资源回收领域,尤其涉及萤石尾矿回收领域。

背景技术

[0002] 随着国家新能源行业日新月异的发展,锂电规模日益增大,对上游原材料如氢氧化锂、碳酸锂、氟化锂等需求日益扩大,现有锂矿资源已无法满足高速增长锂资源需求,但现有的锂矿提锂工艺中剩余的尾矿中仍有大量的锂残余,如何制定针对性的回收工艺,将是解决锂资源紧缺问题的关键。

发明内容

[0003] 为解决现有技术中存在的问题,本申请公开一种利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法,所述方法包括如下步骤:

步骤S1、球磨钨锡尾矿,混合所述钨锡尾矿、硫酸盐、及蔗糖钙溶液进行湿法球磨;

步骤S2、浓硫酸焙烧,将步骤S1得到混合浆料与浓硫酸一起焙烧;

步骤S3、加水一次过滤,将步骤S2中浓硫酸焙烧后的粉体加入水中并搅拌过滤,得到滤液及滤渣;

步骤S4、加碱搅拌滤液并二次过滤,将所述步骤S3得到的滤液中加入氢氧化钠溶液,并进行搅拌得到混合液体,并对所述混合液体进行二次过滤,得到氢氧化物沉淀及二次滤液;

步骤S5、加醇搅拌过滤二次滤液,对乙醇加入所述步骤S4得到的所述二次滤液,并进行搅拌后过滤得到氢氧化锂沉淀及碱金属氢氧化物醇溶液;

步骤S6、加HF气体搅拌过滤,将氟化氢气体通入所述步骤S5得到的所述碱金属氢氧化物醇溶液,并搅拌过滤,得到滤液及滤渣,所述滤渣包括氟化钾、及氟化钠;

步骤S7、加水高温结晶,在所述步骤S6中的滤渣中加入过量的水使得滤渣全部溶解后在80℃以上蒸发结晶,氟化钠晶体生产后,及在氟化钾析出之前,停止高温结晶,并过滤收集氟化钠晶体,及含氟化钾的滤液;

步骤S8、低温结晶,对所述步骤S7中的滤液进行10℃蒸发结晶,得到氟化钾晶体。

[0004] 在混合所述钨锡尾矿、所述硫酸盐、及所述蔗糖钙溶液进行湿法球磨前,预先对所述钨锡尾矿进行湿法球磨。

[0005] 所述步骤S1中,所述硫酸盐包括硫酸钠和硫酸钙;所述步骤S1湿法球磨得到的混合浆料中水所占的质量百分含量不超过10%。

[0006] 所述步骤S2中,所用的浓硫酸为质量百分含量为98%的浓硫酸,所述焙烧温度为700-1000℃,所述混合浆料与浓硫酸的混合顺序为:所述浓硫酸分多次加入所述混合浆料,并持续搅拌。

[0007] 所述步骤S2的焙烧过程在焙烧炉中进行,所述焙烧炉具有纯水进口、混合液出口、及搅拌装置,在所述步骤S3中,在所述焙烧过程完成后,纯水通过所述纯水进口通入所述焙

烧炉中,同时搅拌装置开启,搅拌混合焙烧后粉体及纯水形成混合液后经所述混合液出口排出至连续过滤装置,得到滤液及滤渣;所述连续过滤装置包括移动滤网、及驱动装置,在所述混合液出口排出所述混合液的过程中,所述滤渣被过滤至所述移动滤网上方,所述驱动装置带动所述移动滤网持续性带走滤渣。

[0008] 所述步骤S4中,加入所述氢氧化钠溶液至沉淀不再生成,且经搅拌后的混合液体中PH范围在8-9。

[0009] 在所述步骤S4中,所述氢氧化钠溶液的添加过程为逐次添加,当所述氢氧化钠溶液添加至混合液体PH为7时,之后的每次添加氢氧化钠溶液后均需要搅拌混合后并测量混合溶液的PH;当所述氢氧化钠溶液添加至混合液体PH为7之后,每次添加的所述氢氧化钠溶液不能使得混合溶液PH增长超过1;当加入所述氢氧化钠溶液至沉淀不再生成,且经搅拌后的混合液体中PH范围在8-9后,再加入10-50ml浓度为3-5mol/L的稀硫酸溶液,并观测是否有沉淀生产。

[0010] 所述步骤S5中,加入乙醇至不在生成沉淀为准,并过滤得到,氟化钾及氟化钠沉淀。

[0011] 所述步骤S6中,所述氟化氢气体通入所述碱金属氢氧化物醇溶液,至不再生成沉淀;

步骤S6过滤过程采用连续过滤装置,得到滤液及滤渣;所述连续过滤装置包括移动滤网、及驱动装置,滤渣被过滤至所述移动滤网上方,所述驱动装置带动所述移动滤网持续性带走滤渣;

所述步骤S6过程中,所述滤液的PH范围在7-8,当所述滤液PH小于7时,需添加氢氧化钠溶液。

[0012] 在所述步骤S7中、及所述步骤S8中,预先测定所述步骤S6得到的包含氟化钾及氟化钠的滤渣的总质量M0,根据氟化钾在80℃的溶解度,计算出溶解质量为M0的氟化钾,对应所用的水质量Mk,并换算为对应水的体积Vk;

根据氟化钠在80℃的溶解度,计算出溶解质量为M0的氟化钠,对应所用的水的质量Mn,并换算为对应水的体积Vn;

对所述步骤S6得到的氟化钾及氟化钠沉淀中加水直至沉淀完全溶解形成均一溶液,后在80℃蒸发结晶,直至溶液中所剩水的体积为Vk',同时过滤,得到氟化钠晶体及高温结晶后的滤液;

对高温结晶后的滤液降温至10℃并蒸发结晶,得到氟化钾晶体;

其中, $V_k < V_k' < 2V_k$ 征在于,

所述步骤S7的80℃蒸发结晶过程中,采用多次过滤方式,最后一次过滤为高温结晶结束后,降温过程开始前。

[0013] 本发明公开的方法具有如下优点:

本申请依据钨锡尾矿中金属含量高,尤其是锡含量高的特点,及碱金属含量高的特点,针对性设计提取方案,有效排除了锡对之后碱金属提取的影响,分别得到氢氧化锂、氟化钠及氟化钾,提高了锂资源回收率,减少浪费。

[0014] 附图说明:

为了更清楚地说明本申请实施例技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的

附图作简单地介绍。

[0015] 图1是本申请利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的步骤示意图。

具体实施方式

[0016] 下面将结合本申请实施例的技术方案进行清楚、完整地描述；

钨锡尾矿中含有大量的金属，而提取碱金属资源过程中，常用方法是通过沉淀法生产碱金属的氢氧化物及氟化物等沉淀，依次来提取碱金属；但锡的氢氧化物具有两面性，既可以在碱溶液中形成沉淀而影响碱金属的氢氧化物沉淀，也可以在过量碱溶液中溶解；而氢氧化锂溶于水但不溶于乙醇；而氢氧化钾及氢氧化钠溶于水也溶于乙醇，可通过乙醇来分离碱金属氢氧化物中的氢氧化锂；氟化钾及氟化钠溶于水但不溶于乙醇，可用乙醇提取氟化钾及氟化钠；之后可根据氟化钾及氟化钠熔点的巨大差异而不同温度结晶分离氟化钾及氟化钠；但锡的氟化物也不溶于乙醇，所述在用乙醇分离氢氧化锂、氟化钾、及氟化钠过程中，如何预先除去锡的干扰显得尤为重要。本申请根据钨锡尾矿设计的回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法，免除锡干扰的同时，能提高钨锡尾矿中碱金属的回收率；

如图1所示，

本申请公开一种利用钨锡尾矿回收氢氧化锂氟化钠及氟化钾的方法，所述方法包括如下步骤：

步骤S1、球磨钨锡尾矿，混合所述钨锡尾矿、硫酸盐、及蔗糖钙溶液进行湿法球磨；此处硫酸盐的作用为提供足量的硫酸根便于之后硫酸焙烧过程，而蔗糖钙在之后焙烧过程中约200摄氏度左右会分解为氧化钙，氧化钙可有助于降低混合浆料中结块现象。之所以选用溶液状态的硫酸盐、蔗糖钙与萤石尾矿混合，是因为溶液状态有助于混合均匀，且由于蔗糖钙溶于水，相比直接混合氧化钙或碳酸钙等其他钙盐形式，能够更有助于减弱结块反应，利于充分混合。且由于之后会经历焙烧过程，过量的水会与浓硫酸反应而释放大量的热量，而使焙烧反应进行的不均匀，影响之后的混合及提锂过程，所以硫酸盐、蔗糖钙溶液中的含水量应严格控制。

[0017] 步骤S2、浓硫酸焙烧，将步骤S1得到混合浆料与浓硫酸一起焙烧；

步骤S3、加水一次过滤，将步骤S2中浓硫酸焙烧后的粉体加入水中并搅拌过滤，得到滤液及滤渣；注意不可将水加入粉体中，否则会形成严重的飞溅反应。

[0018] 步骤S4、加碱搅拌滤液并二次过滤，将所述步骤S3得到的滤液中加入氢氧化钠溶液，并进行搅拌得到混合液体，并对所述混合液体进行二次过滤，得到氢氧化物沉淀及二次滤液；

步骤S5、加醇搅拌过滤二次滤液，将乙醇加入所述步骤S4得到的所述二次滤液，并进行搅拌后过滤得到氢氧化锂沉淀及碱金属氢氧化物醇溶液；此处所用的98%的乙醇且过量添加，目的是便于更多的氢氧化锂快速沉淀。

[0019] 步骤S6、加HF气体搅拌过滤，将氟化氢气体通入所述步骤S5得到的所述碱金属氢氧化物醇溶液，并搅拌过滤，得到滤液及滤渣，所述滤渣包括氟化钾、及氟化钠；

步骤S7、加水高温结晶，在所述步骤S6中的滤渣中加入过量的水使得滤渣全部溶解后在80℃以上蒸发结晶，氟化钠晶体生产后，及在氟化钾析出之前，停止高温结晶，并过滤收集氟化钠晶体，及含氟化钾的滤液；

步骤S8、低温结晶,对所述步骤S7中的滤液进行10℃蒸发结晶,得到氟化钾晶体。

[0020] 之所以选择80℃以上蒸发结晶及10℃低温结晶,是考虑到氟化钾及氟化钠在水中的溶解度;

如下表所示:

温度 (°C)	10	20	30	40	50	60	80	100
氟化钠溶解度 (%)	3.85	4.17	4.2	4.4	4.55	4.68	4.89	5.08
氟化钾溶解度 (%)	53.5	94.9	108	138	140	142	150	159

在混合所述钨锡尾矿、所述硫酸盐、及所述蔗糖钙溶液进行湿法球磨前,预先对所述钨锡尾矿进行湿法球磨。

[0021] 所述步骤S1中,所述硫酸盐包括硫酸钠和硫酸钙;所述步骤S1湿法球磨得到的混合浆料中水所占的质量百分含量不超过10%。由于之后步骤涉及浓硫酸,如果水含量超过10%,则会对浓硫酸的稀释增强,从而影响焙烧过程,同时大量的水会造成与浓硫酸接触过程中大量放热,从而使得焙烧过程不可控,及焙烧反应不均匀。

[0022] 所述步骤S2中,所用的浓硫酸为质量百分含量为98%的浓硫酸,所述焙烧温度为700-1000℃,所述混合浆料与浓硫酸的混合顺序为:所述浓硫酸分多次加入所述混合浆料,并持续搅拌;所述步骤S2中的焙烧过程。此种混合方式能够降低浓硫酸与水反应后放出的热量影响,反之,则可能引起浆料的四处飞溅,产生安全事故。

[0023] 所述步骤S2的焙烧过程在焙烧炉中进行,所述焙烧炉具有纯水进口、混合液出口、及搅拌装置,在所述步骤S3中,在所述焙烧过程完成后,纯水通过所述纯水进口通入所述焙烧炉中,同时搅拌装置开启,搅拌混合焙烧后粉体及纯水形成混合液后经所述混合液出口排出至连续过滤装置,得到滤液及滤渣;所述连续过滤装置包括移动滤网、及驱动装置,在所述混合液出口排出所述混合液的过程中,所述滤渣被过滤至所述移动滤网上方,所述驱动装置带动所述移动滤网持续性带走滤渣。

[0024] 所述步骤S4中,加入所述氢氧化钠溶液至沉淀不再生成,且经搅拌后的混合液体中PH范围在8-9。

[0025] 在所述步骤S4中,所述氢氧化钠溶液的添加过程为逐次添加,当所述氢氧化钠溶液添加至混合液体PH为7时,之后的每次添加氢氧化钠溶液后均需要搅拌混合后并测量混合溶液的PH;当所述氢氧化钠溶液添加至混合液体PH为7之后,每次添加的所述氢氧化钠溶液不能使得混合溶液PH增长超过1;当加入所述氢氧化钠溶液至沉淀不再生成,且经搅拌后的混合液体中PH范围在8-9后,再加入10-50ml浓度为3-5mol/L的稀硫酸溶液,并观测是否有沉淀生产。

[0026] 所述步骤S5中,加入乙醇至不在生成沉淀为准,并过滤得到,氟化钾及氟化钠沉淀。

[0027] 所述步骤S6中,所述氟化氢气体通入所述碱金属氢氧化物醇溶液,至不再生成沉淀;

步骤S6过滤过程采用连续过滤装置,得到滤液及滤渣;所述连续过滤装置包括移动滤网、及驱动装置,滤渣被过滤至所述移动滤网上方,所述驱动装置带动所述移动滤网持

续性带走滤渣；

所述步骤S6过程中，所述滤液的PH范围在7-8，当所述滤液PH小于7时，需添加氢氧化钠溶液。

[0028] 在所述步骤S7中、及所述步骤S8中，预先测定所述步骤S6得到的包含氟化钾及氟化钠的滤渣的总质量M0，根据氟化钾在80℃的溶解度，计算出溶解质量为M0的氟化钾，对应所用的水质量Mk，并换算为对应水的体积Vk；

根据氟化钠在80℃的溶解度，计算出溶解质量为M0的氟化钠，对应所用的水的质量Mn，并换算为对应水的体积Vn；

对所述步骤S6得到的氟化钾及氟化钠沉淀中加水直至沉淀完全溶解形成均一溶液，后在80℃蒸发结晶，直至溶液中所剩水的体积为Vk'，同时过滤，得到氟化钠晶体及高温结晶后的滤液；

对高温结晶后的滤液降温至10℃并蒸发结晶，得到氟化钾晶体；

其中， $V_k < V_k' < 2V_k$ ，由氟化钠及氟化钾的溶解度可知， $V_n > V_k$ ，当溶液中水含量降到Vn之下，才会开始有氟化钠能够析出，当在溶液中剩余体积为Vk以下时，才会开始由氟化钾能够析出，所以，溶液中剩余水量在Vn与Vk之间时析出的将都会是氟化钠，但考虑到析出的晶体会占去一部分体积，以及盐溶液的密度要高于水溶液的密度，所以选择在Vk' 大于Vk情况下结束氟化钠的析出，同时为了更多的氟化钠析出，优选Vk' 不能大于2倍的Vk。

[0029] 所述步骤S7的80℃蒸发结晶过程中，采用多次过滤方式，最后一次过滤为高温结晶结束后，降温过程开始前。多次过滤掉氟化钠晶体，有利于减少晶体体积对水溶液体积观察造成的影响。

[0030] 本发明公开的方法具有如下优点：

本申请依据钨锡尾矿中金属含量高，尤其是锡含量高的特点，及碱金属含量高的特点，针对性设计提取方案，有效排除了锡对之后碱金属提取的影响，分别得到氢氧化锂、氟化钠及氟化钾，提高了锂资源回收率，减少浪费。

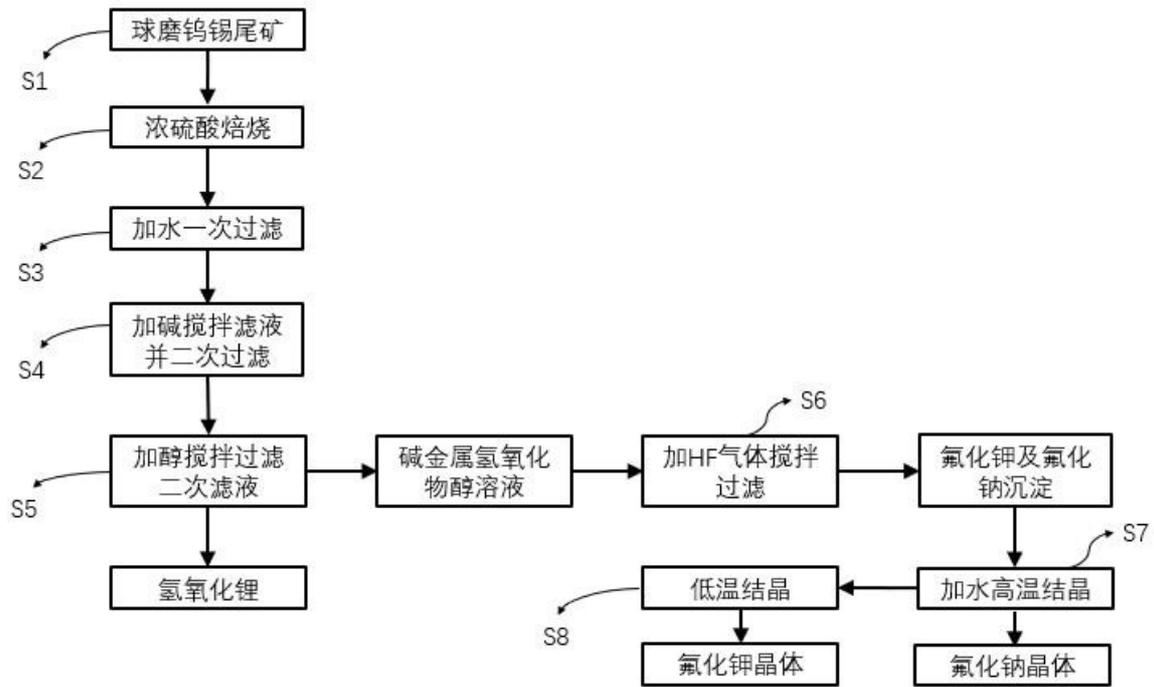


图1