

[19] Patents Registry
The Hong Kong Special Administrative Region
香港特別行政區
專利註冊處

[11] 1237378 B
CN 106906359 B

[12] **STANDARD PATENT (R) SPECIFICATION**
轉錄標準專利說明書

[21] Application no. 申請編號
17111504.7

[51] Int. Cl.
C22B 3/06 (2006.01) C22B 26/12 (2006.01)

[22] Date of filing 提交日期
08.11.2017

C22B 3/02 (2006.01)

[54] RECOVERY OF LITHIUM FROM SILICATE MINERALS
從硅酸鹽礦物收取鋰

[30]	Priority 優先權
	22.12.2015 AU 2015905317
	02.03.2016 AU 2016900774
[43]	Date of publication of application 申請發表日期
	13.04.2018
[45]	Date of publication of grant of patent 批予專利的發表日期
	10.07.2020
	CN Application no. & date 中國專利申請編號及日期
	CN 201610154532.X 17.03.2016
	CN Publication no. & date 中國專利申請發表編號及日期
	CN 106906359 30.06.2017
	Date of grant in designated patent office 指定專利當局批予專利日期
	11.12.2018

[73]	Proprietor 專利所有人
	ICSIP Pty Ltd
	Level 5, 6-10 O'Connell Street,
	Sydney, NSW 2000
	AUSTRALIA
[72]	Inventor 發明人
	Richard Hunwick 理查德 . 亨威克
[74]	Agent and / or address for service 代理人及/或送達地址
	WILKINSON & GRIST
	6th Floor, Prince's Building
	Chater Road
	HONG KONG



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106906359 B

(45)授权公告日 2018.12.11

(21)申请号 201610154532.X

(22)申请日 2016.03.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106906359 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(30)优先权数据

2015905317 2015.12.22 AU

2016900774 2016.03.02 AU

(73)专利权人 理查德.亨威克

地址 澳大利亚新南威尔士州

(72)发明人 理查德.亨威克

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51)Int.Cl.

C22B 3/06(2006.01)

C22B 26/12(2006.01)

C22B 3/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 102765734 A,2012.11.07,

JP 特开平11-54159 A,1999.02.26,

审查员 郭芳芳

权利要求书3页 说明书22页 附图4页

(54)发明名称

从硅酸盐矿物收取锂

(57)摘要

本发明涉及从硅酸盐矿物收取锂,具体地,用于从包含锂的硅酸盐矿物(包括硬岩石矿物以及粘土和云母矿物)收取锂的方法、系统和装置。在该方法中消耗的主要化学品可为从烟道气流收取的二氧化碳,所述烟道气流包括从在将硅酸锂矿物转化成锂化学品(特别是碳酸锂和氢氧化锂)的用户需要的产品的过程中的其它地方使用的工艺设备产生的任何物质。

1. 用于从含锂的硅酸盐矿物收取锂的方法,所述方法包括:
混合所述硅酸盐矿物和硝酸;
使混合物经受浸出过程,该浸出过程具有使得所述硅酸盐矿物中的锂作为硝酸锂浸出到水相中的条件;
通过使硝酸锂结晶而从所述水相分离硝酸锂;
在导致硝酸锂分解成固体氧化锂并产生包括氮的氧化物的气体流的温度,使分离的硝酸锂经受热处理;
将所述包括氮的氧化物的气体流传送至硝酸制造阶段,在所述硝酸制造阶段中制造硝酸以在所述浸出过程中再利用。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述浸出过程的条件包括增加该浸出过程的温度和/或压力以加速锂作为硝酸锂浸出到所述水相中。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中以如下方式控制所述浸出过程的条件,所述方式使得存在于所述硅酸盐矿物中的非锂材料倾向于不被浸出到所述水相中。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述浸出过程的条件进一步包括使所述硅酸盐矿物在化学计量过量的硝酸中反应受控的时间,其中所述受控的时间通过以下被终止:
 - (i) 中和剩余的游离硝酸;或
 - (ii) 加热浸出产物以将过量的硝酸连同水作为蒸气一起蒸馏。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中在(i)中通过如下中和剩余的游离硝酸:再循环作为用于收取锂的方法的一部分产生的碱性锂化合物的一部分,其中再循环的碱性锂化合物包括 Li_2O 、 LiOH 和 Li_2CO_3 的一种或多种。
6. 根据权利要求4所述的方法,其中在(i)中,首先将得自所述浸出过程的浸出产物物料传送至固-液分离阶段,其中使所述浸出产物物料中的固体从包括硝酸锂的溶液分离,其中然后将所述溶液传送至中和阶段,并且其中将所述固体作为尾料从该过程分离。
7. 根据权利要求4所述的方法,其中阶段(ii)加热包括干燥阶段,在所述干燥阶段中将过量的硝酸和水蒸气作为蒸气蒸馏出。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中用于所述干燥阶段的加热介质包括在所述方法的随后的阶段中产生的熔融的硝酸锂。
9. 根据权利要求7所述的方法,其中收集在干燥阶段中产生的蒸馏的硝酸和水蒸气并传送至硝酸制造阶段以制造硝酸。
10. 根据权利要求7所述的方法,所述方法进一步包括结晶阶段,在所述结晶阶段中,包括硝酸锂的溶液被浓缩和结晶以形成结晶 LiNO_3 。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中在使 LiNO_3 结晶之前,使浸出的硝酸锂溶液与所述硅酸盐矿物的不可溶固体的残余物分离。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中在(ii)中,使用与在所述结晶阶段中产生的所述结晶 LiNO_3 分离的溶液和额外工艺用水使通过蒸馏过量的硝酸和水产生的干燥的固体重新形成浆料。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中使所述结晶 LiNO_3 从溶液分离,并且其中将与所述结晶 LiNO_3 分离的溶液传送至容器以与所述干燥的固体混合,所述干燥的固体通过蒸馏出所述过量的硝酸产生。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中使结晶 LiNO_3 熔融, 其中任选地传送一部分熔融的 LiNO_3 以用作(ii)中的所述干燥阶段中的加热介质。

15. 根据权利要求14所述的方法, 其中将熔融的 LiNO_3 传送至热处理阶段, 在所述热处理阶段中使熔融的 LiNO_3 的温度增加以导致 LiNO_3 分解成固体 Li_2O 并使得产生包括氮的氧化物的气体流。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述热处理阶段包括在过量的空气中并在合适的催化剂的存在下使氮燃烧, 其中将所得的包括氮的氧化物的气体流传送至硝酸制造阶段以制造硝酸以在所述浸出过程中再利用。

17. 根据权利要求15所述的方法, 进一步包括熟化阶段, 在所述熟化阶段中, 将受控量的纯水添加至在热处理阶段中产生的 Li_2O , 所添加的纯水的量足以将 Li_2O 转化成 LiOH 并使所有的 LiOH 溶解在溶液中。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述纯水包括蒸馏水。

19. 根据权利要求17所述的方法, 其中, 在进一步的结晶阶段中, 氢氧化锂的溶液被浓缩和结晶以形成纯的结晶的氢氧化锂一水合物 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 并且其中使结晶的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 从溶液分离。

20. 根据权利要求19所述的方法, 其中通过以下进一步处理所述结晶的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$:

(a) 干燥晶体; 和

(b) 在减压条件下进一步加热经干燥的晶体至至少 180°C 的温度以驱除结晶水从而形成无水的氢氧化锂产物, 并且收集和冷凝所蒸馏出的水蒸气以制造额外的纯的工艺用水。

21. 根据权利要求19所述的方法, 其中分配与所述结晶的氢氧化锂一水合物分离的氢氧化锂溶液, 使得:

将所述溶液的第一部分再循环至浸出过程以用于终止所述硅酸盐矿物和硝酸的反应, 所述氢氧化锂溶液中和剩余或残留的游离硝酸; 和

将所述溶液的第二部分用在来自于过程废气的二氧化碳的洗涤中。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其中使用所述溶液的第二部分洗涤来自于以下的二氧化碳:

在混合含锂的硅酸盐矿物与硝酸溶液之前, 在预处理所述矿物期间产生的烟道气; 和/或

在该方法的硝酸锂中间产物的热处理期间能够产生的烟道气; 和

其中使用氢氧化锂溶液洗涤来自于烟道气的二氧化碳产生碳酸锂物流, 其中一部分为固体形式的碳酸锂, 所述固体形式的碳酸锂能够作为该方法的碳酸锂产物从所述物流分离。

23. 用于从含锂的硅酸盐矿物收取锂的系统, 该系统包括:

浸出反应器, 在浸出反应器中所述硅酸盐矿物和硝酸的混合物经受使得所述硅酸盐矿物中的锂作为硝酸锂浸出到水相中的条件;

分离阶段, 在所述分离阶段中通过使硝酸锂结晶而从所述水相分离硝酸锂;

热处理阶段, 在所述热处理阶段中在导致硝酸锂分解成固体氧化锂并产生包括氮的氧化物的气体流的温度, 使分离的硝酸锂经受热处理;

硝酸制造阶段, 将所述包括氮的氧化物的气体流传送至所述硝酸制造阶段, 且在所述

硝酸制造阶段中制造硝酸以在所述浸出过程中再利用。

从硅酸盐矿物收取锂

技术领域

[0001] 本发明公开用于从包含锂的硅酸盐矿物(包括硬岩矿物以及粘土和云母矿物)收取锂的方法、系统和装置。在该方法中消耗的主要化学品可为从烟道气流收取的二氧化碳,所述烟道气流包括从在将硅酸锂矿物转化成锂化学品(特别是碳酸锂和氢氧化锂)的用户需要的产品的过程中的其它地方使用的工艺设备产生的任何物质。

背景技术

[0002] 锂广泛存在于整个地壳中,其平均浓度为约百万分之20。该浓度可比与其它有价值金属如钴的浓度相当,但比铁和铝低得多,但它比贵金属金和铂丰富得多。但是该金属是广泛分散的并且高档矿床(deposit)看来是罕见的且通常小,因而已知的经济资源可能不足以满足针对在接下来的几年和几十年内其使用可能大幅增长的应用(特别地电池)的要求。

[0003] 即使现在锂电池容许以有效大的量/单位电池重量储存电:至少150瓦特-小时/千克(Wh/kg),优选250Wh/kg,或许在较长时间内1500Wh/kg。这样的储存强度将容许电渗透迄今完全以石油燃料为主的道路运输市场,并且加速利用固有的间歇性可再生能源形式:风和太阳的发电系统的开发和部署。

[0004] 从海水中收取锂可能因其极低的浓度(按重量计小于百万分之0.2)而依然过于昂贵,尽管在海水中的总量大大超过任何可预见的需求(超过2000亿吨金属)。

[0005] 制造锂电池所需的锂化学品的经济供应目前以来自于南美盐湖(干盐湖)的盐水为主,该南美盐湖在横跨阿根廷、玻利维亚和智利地区的所谓的“锂三角”中。然而,来自于这些干盐湖的供应安全受到政治风险问题、环境挑战以及对到底有多少可经济收取的锂包含在这些干盐湖中的不确定的危害。

[0006] 还从某些硬岩硅酸盐矿物中收取锂。然而,直到最近,都对探索硬岩锂矿藏兴趣不大,首先因为一直认为锂三角的干盐湖中有丰富的锂;以及,其次,因为目前的硬岩锂矿石的精炼工艺(自二战前基本保持不变)是昂贵的、复杂的、危险的且具有环境挑战的。

[0007] 凭借显著卓越的工艺的益处,世界的硬岩锂资源可发展出电池制造商的利益,为他们提供更大的信心,即相比于其它,用于电池的锂供应将在较长时间内是安全的,并且满足较低的总成本。

[0008] 在此,对背景或现有技术的参考不构成如下的承认:这样的技术形成本领域普通技术人员的常规和/或一般知识的一部分。这样的参考并不意图以任何形式限制如本文所记载的方法和系统。

发明内容

[0009] 本文所公开的是改进的用于从含锂的硅酸盐矿物(例如硬岩矿物,其可经常在称为伟晶岩的结晶岩类中被发现)收取锂的方法。硬岩含锂硅酸盐矿物可包括锂辉石($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)和/或任何一系列其它含锂的硅酸盐矿物,包括但不限于:透锂长石 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 、

锂霞石 LiAlSiO_4 、磷铝石 $(\text{Li}, \text{Na})\text{AlPO}_4(\text{F}, \text{OH})$ 和包括锂云母 $\text{K}(\text{Li}, \text{Al}, \text{Rb})_3(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$ 和铁锂云母 $\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ 的云母组中的各种矿物。锂也可存在于某些粘土和新发现的(2006)钠-锂硼硅酸盐矿物贾达尔石(jadarite) $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$ 中,该粘土是包括锂蒙脱石 $\text{Na}_{0.3}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 的这样的矿物部分风化的结果。

[0010] 所述方法可包括混合硅酸盐矿物和硝酸。如下文将说明的,硝酸作为浸出剂的使用可容许将所提取的锂值(锂价值物, lithium value)转化成例如纯的氢氧化锂的形式。氢氧化锂适合直接销售给可能更愿意以氢氧化物的形式购买他们的锂需求品(例如用于锂电池的制造)的客户。氢氧化锂还可容许在所述方法的各阶段期间控制pH,如下文将说明的。氢氧化锂可进一步地容许捕获在该方法中产生的二氧化碳、将氢氧化物转化成所需量的碳酸盐(其中碳酸锂为另一种适合于销售的形式,例如用于制造锂电池)。下文亦将对氢氧化锂-碳酸锂气体洗涤系统进行说明。

[0011] 该方法可收取可销售形式、特别地氢氧化物(无水形式的 LiOH 或一水合物形式的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)和碳酸盐的形式(锂的计算在行业内通常按照碳酸钠当量或LCE来表示)的锂。

[0012] 该方法可避免购买和消耗昂贵且危险的化学品如硫酸和碳酸钠(苏打灰)的需要。该方法可避免产生不期望的副产物,例如硫酸钠或方沸石(analcime)。该方法还可涉及处理步骤的最少化。该方法亦可为环境友好的,包括温室气体二氧化碳的限制排放。

[0013] 在一项实施方式中,在混合硅酸盐矿物和硝酸溶液之前,可将硅酸盐矿物预处理以使其中的锂值更适合于通过硝酸的浸出。例如,天然的(开采的(as-mined))锂铝硅酸盐矿物锂辉石典型地为惰性的 α (阿尔法)形式。硅酸盐矿物的预处理可包括热处理(例如煅烧或焙烧)。替代地,所述预处理可为非热的(例如机械处理),例如可通过如下提供:超细或高强度地研磨矿物以产生强烈的机械剪切(例如在搅拌式磨机如Isamill™中)

[0014] 当将硅酸盐矿物热处理时,其后可将其研磨(例如在辊磨机中),并且随后从所得的热气流分离(例如在旋风分离器中),然后与硝酸溶液混合。另一方面,机械处理可避免所述分离阶段。因此,取决于工艺设置,可需要或可不需要这样的研磨。

[0015] 当预处理硅酸盐矿物的步骤包括热处理,例如可涉及例如化石燃料(例如天然气)的燃烧时,所产生的气态流体流,作为所得的烟道气,可包括二氧化碳,二氧化碳继而可在水相中包含一部分氢氧化锂和/或碳酸锂的浆料洗涤。

[0016] 本文所公开的方法可包括使硅酸盐矿物与硝酸的混合物经受浸出过程。所述浸出过程可在一个或多个阶段中进行,并且可在使得硅酸盐矿物中的锂值作为硝酸锂浸出到水相中的条件下进行。可控制浸出过程的条件以最小化可存在于硅酸盐矿物中(例如铝、铁和包括镍、铬、锰和钴的其它过渡金属;碱土金属钙和镁;以及磷酸根离子)并且被浸出到水相中的非锂值的量。如果被浸出的话,则非锂值可从水相分离出来(例如沉淀等)。

[0017] 在一项实施方式中,浸出过程的条件可包括增加浸出过程的温度和/或压力,以加快锂值作为硝酸锂浸出到水相中。

[0018] 例如,硅酸盐矿物可与硝酸一起在升高的温度(例如 $\sim 170^\circ\text{C}$)和升高的压力(例如 $\sim 20\text{bar}$ 的压力)、例如在消化反应器(例如高压釜)中反应。已表明,例如于压力下、在这样的反应器中、于 170°C 的温度下、在一小时内能够提取经煅烧的(B)锂辉石的样品中的95%的锂。

[0019] 替代地,硅酸盐矿物可与硝酸一起在升高的温度(例如 100°C - 120°C)但在大气压力

下反应。这样的反应也可在消化反应器中进行,在这种情况下并非压力容器,而是例如立式料仓反应器形式的反应器。

[0020] 在一项实施方式中,浸出过程的条件可包括使硅酸盐矿物在化学计量过量的硝酸中反应以确保锂从该硅酸盐矿物中的最大提取。可对浸出的时间进行控制以帮助最大化锂值从硅酸盐矿物中的提取,同时也帮助最小化存在于富锂的硅酸盐矿物中的“杂质”(包括上述的铝、铁、其它过渡金属和碱土金属以及磷酸根离子)的提取。

[0021] 受控的时间可通过中和或以其它方式除去剩余的游离硝酸来终止。这可发生在一个或多个与浸出阶段分开的阶段(例如容器)中。可使用许多终止浸出过程的替代方案,其各自可导致该方法的不同实施方式。应理解的是,这样的实施方式可由本文所记载的变型的组合组成。

[0022] 在一项终止浸出的实施方式中,可单独使用中和。该实施方式可包括调整浸出溶液的pH至接近中性pH,该浸出溶液由于存在剩余的游离的过量的未反应硝酸而初始是强酸性的。例如,可通过再循环一部分的碱性锂化合物(例如 Li_2O 、 LiOH 和 Li_2CO_3 中的一种或多种,以溶液的形式或作为悬浮体中的细晶体)来中和剩余的游离硝酸,所述碱性锂化合物作为收取锂的过程的一部分而产生。

[0023] 通过氢氧化锂和/或碳酸锂中和的有利结果可包括将游离的硝酸转化成更多的硝酸锂,以及将铝、铁和其它过渡金属和碱土金属的硝酸盐转化成它们的不溶性氧化物或氢氧化物的形式。

[0024] 用于进行中和反应的适合的设备可包括简单的有盖槽(罐)(covered tanks)(可只有一个、或者两个或更多个串联运行的槽)。各槽可装配有搅拌器或其它装置(例如空气喷射系统)以保持悬浮体中(悬浮体形式)的任何不溶性固体。可能需要延长的混合时间。这是因为反应(例如,其中铝的硝酸盐特别地水解)最好是缓慢地进行,以使所得到的例如氢氧化铝颗粒是离散的和结晶的(而不是凝胶状的)并且具有有利的沉降、过滤和洗涤性能。这可容许这样的颗粒在典型的固-液分离设备和系统中被处理和去除。

[0025] 在替代的实施方式中,取代仅依靠使用碱性中间体(例如氢氧化锂)中和所有的剩余硝酸,可通过物理手段使浸出过程基本终止并收取大部分过量的硝酸。

[0026] 例如,在一项实施方式中,可首先对浸出过程的产物进行加热以将过量的硝酸和存在的游离水一起作为蒸气蒸馏出。在一项实施方式中,然后可进一步将经干燥的固体物料加热至约 200°C 的温度,即足以将铝、铁和其它过渡金属硝酸盐分解成它们各自的不溶性氧化物或氢氧化物。所述加热还可引起进一步的氮的氧化物和氧气的释放,所述氮的氧化物和氧气可被捕获和转移以与干燥阶段中所产生的硝酸和水蒸气会合(结合)。

[0027] 因此,通过将铝、铁和过渡金属硝酸盐杂质转化成不溶性产物,它们可被加入到在浸出阶段后保留的剩余固体材料。与此相反,锂值可以可溶的形式保留,从而在随后的阶段中它们可被容易地提取到水溶液中(例如通过被提取到pH中性的溶液中)。所述pH中性的溶液可通过将例如相对较小部分的氢氧化锂和/或碳酸锂产物作为水溶液或浆料再循环来制备。

[0028] 可在干燥阶段中将过量的硝酸和水蒸馏出,所述干燥阶段采用中空刮板(hollow-flight)螺旋输送机,例如Bepex ThermascrewTM或Metso Holo-FliteTM。这些和类似的螺旋输送机可为完全封闭的,并且可在轻微的负压下运行以防止氮的氧化物和硝酸蒸气的排

放。替代地,所述输送器可被限制在密封的压力容器内以容许它们在升高的压力例如10巴至20巴下运行(即以匹配可进行上游的消化阶段的压力)。如以下记载的,可收集硝酸和水蒸气以用于再生硝酸(例如可在专门的硝酸生产装置中生产硝酸溶液,然后可在该方法中再利用所述酸)。

[0029] 干燥阶段可任选地采用熔融的无水硝酸锂作为加热介质。所述无水硝酸锂可包含不同的但通常低的比例的熔融的硝酸钾和硝酸钠。可将熔融的硝酸锂循环通过输送器加热系统的中空刮板。可在随后的过程阶段中从中间硝酸锂产物制造所述熔融的硝酸锂。

[0030] 当与仅采用中和的方法的实施方式相比时,所述替代的实施方式可需要额外的能量和设备。然而,该替代的实施方式可最小化额外的硝酸锂的形成。这是因为大多数的过量硝酸从所述系统中被除去而不必通过再循环的碱性锂化合物(例如氢氧化物和/或碳酸盐)中和。这继而可最小化化学中间体(硝酸锂和碱性的锂化合物例如氢氧化物和/或碳酸盐)再循环通过整个过程的程度。

[0031] 在一项实施方式中,初级固-液分离阶段(例如过滤阶段)可紧接在浸出阶段之后被加入。可在进行任何操作以中和或以其它方式移除(通过例如蒸馏)存在于来自浸出阶段的产物浆料中的游离的过量硝酸之前,采用所述初级固-液分离阶段。

[0032] 在这方面,已观察到具有过量硝酸的经煅烧的(β)锂辉石精矿的浸出产物形成可容易地过滤的且高度适合于在所述初级固-液分离阶段中洗涤的滤饼。这意味着可用最小的水将锂值(和通过硝酸使得可溶并因此浸出至溶液中的其它金属)有效地从剩余的固体洗出。这些剩余的固体变成惰性的固体尾料(尾矿)产物,其可通过例如将其用作填埋物(尽管这绝不是对于该材料可发现的唯一可能的用途)被安全且方便地处置。来自于固-液分离阶段的滤液可包括强酸性的(即由于其依旧高的硝酸浓度)澄清溶液(即母液)。该溶液可基本上包含作为可溶性硝酸盐的所有从经煅烧的锂辉石精矿浸出的锂值以及从该锂辉石浸出的一些铝、铁和其它金属值。

[0033] 当采用初级固-液分离阶段时,所得的母液的处理可遵循两种处理路径的任一种,所述路径共享与以上所记载的那些的类似之处。

[0034] 更具体地,并且如上所述,第一处理路径可包括使用含再循环的氢氧化锂和/或碳酸锂的碱性溶液或浆料直接中和游离的酸。如上所述,这导致不溶和难溶的氧化物和氢氧化物(包括铝、铁和其它过渡金属以及碱土金属镁和钙的氧化物和氢氧化物)的沉淀的形成。

[0035] 在第一处理路径中,这些沉淀的固体可以在单独的(二级)固-液分离阶段中被除去。例如,该分离阶段可包括在过滤沉淀固体的增稠的底流浆料之前的澄清。所述增稠的浆料可被单独地处理,例如通过将其过滤和洗涤以产生基本不含可溶的锂值的脱水滤饼。所述脱水滤饼可连同经洗涤的来自初级过滤阶段的固体一起被处理。余留的是硝酸锂的澄清溶液,其由包括从锂辉石浸出的锂值的溶液和来自于如下的溶液两者组成:中和(通过再循环的碱性氢氧化锂/碳酸锂溶液/浆料)硝酸剩余物至提取从锂辉石实际浸出的锂值和其他金属值所消耗的量。

[0036] 在第二处理路径中,可首先加热母液(而非在螺旋输送器中被加热(例如通过熔融的 LiNO_3))直至大部分的包括水和游离硝酸的液体值被蒸发掉。所述第一加热可例如在机械蒸汽压缩蒸发器中发生。该第一加热可留下浓缩的硝酸锂溶液(加上一些其它的可溶性

杂质)。

[0037] 然后可对所述浓缩的溶液(该浓缩的溶液由于一些未被蒸馏出的硝酸的存在而仍然为酸性的)进行中和,如上所述,即,使用再循环的氢氧化锂和/或碳酸锂溶液/浆料。这具有使初始作为硝酸盐存在的铝、铁和其它过渡金属以及重要地碱土金属镁和钙不溶的效果。这具有将这些杂质转化成不溶性氧化物和氢氧化物并且在溶液中产生更多的硝酸锂的效果。然后可在与用于进一步处理经中和的固体物料(即,所述固体物料得自其中浸出反应器的产物在将其剩余的硝酸值蒸馏出和/或中和之前未被过滤的方法变型)的设备相类似的设备中处理这种浓缩的、pH中性的溶液。

[0038] 在所有的方法的实施方式中,可将硝酸和水蒸气与来自于铝、铁和其它过渡金属的硝酸盐的分解的氮的氧化物和一些氧气一起收集以在硝酸的再生中使用(例如可在专门的硝酸生产装置中生产硝酸溶液,然后可在该方法中再利用所述酸)

[0039] 在一项实施方式中,可首先将这些挥发性物质传送入蒸馏柱中,其中大部分硝酸和水蒸气首先冷凝以产生硝酸溶液,该硝酸溶液被浓缩至适用于再循环至锂辉石浸出阶段的水平。

[0040] 在另一项实施方式中,可将这些挥发性物质直接传送至下游的硝酸生产设备。

[0041] 在所有的方法的实施方式中,上述阶段的产物可为热的、经浓缩的硝酸锂水溶液。该溶液还可包含少量的碱金属钠和钾的硝酸盐。在将所包含的锂值转化成所需的化学品:氢氧化锂和碳酸锂的过程中可对该溶液进行进一步处理。可使用两种替代的变型。

[0042] 在第一变型中,可将全部的浓缩的硝酸锂溶液按操作顺序逐步加热,最终达到超过 $\sim 700^{\circ}\text{C}$ 的温度。不论是单个的装置和设备项(产品,item),还是一系列的装置和设备项,均可被用来实现所述加热,所述硝酸锂溶液经受三次变化。第一,随着水被蒸馏出,将其蒸发至干燥。第二,随着进一步加热至高于 260°C ,使硝酸锂的固体结晶物熔化并且变成可流动的液体。第三,随着将该液体加热至高于 600°C ,使硝酸锂分解成氧化锂(锂氧),并伴随氮的氧化物和一些氧气的排放。

[0043] 加热的第一和第二阶段(即加热至高于 260°C 且优选至约 400°C)可在一系列的可商购设备项的任意一种中进行,例如绝缘的有盖槽或一系列类似的槽(罐),各自配备有搅拌器以保持悬浮体中的固体。这样的槽总共可容纳温度被控制在约 400°C 的熔融硝酸锂的大量存量(例如至少1小时的停留时间)。可经由连续地循环(例如通过专门的泵和管道)通过热收取单元,将所述槽的内含物维持在该温度。所述热收取单元可发挥熔融的硝酸锂的加热器的功能。该热收取单元可采取对流热交换器的形式,所述对流热交换器能够从离开硅酸锂(例如锂辉石)煅烧炉的热烟道气中吸取热量。在该加热阶段中,包含在进料中的剩余的水可被作为蒸气(其可被引导至与来自先前和随后的加热阶段的蒸气和其它挥发性物质会合)而闪蒸出。可通过所述槽配置的搅拌器将任何不溶性固体保留在悬浮体中。

[0044] 在一项实施方式中,可取出适量的热熔融的硝酸锂以使其循环通过需要在其中加热被处理的材料的装置项。这些装置项可包括,特别地,前述中空刮板螺旋输送机中的浸出反应器产物的热干燥。类似地,可使用熔融的硝酸锂来加热来自于洗涤和过滤步骤(即在二级固-液分离阶段中,其中紧接在浸出/混合反应器的下游安装该阶段)的滤液/溢流。

[0045] 在第二变型中,该方法可进一步包括第一结晶阶段。在该阶段中,可将来自于浸出(以及任何额外的下游纯化)的浓缩的硝酸锂溶液进一步浓缩并且然后结晶以形成相对纯

的结晶 LiNO_3 。第一结晶阶段可采用蒸发器/结晶器。

[0046] 然而,在第一结晶阶段之前,并在不涉及紧接在浸出阶段下游的初级固-液分离阶段的方法的实施方式的情况中,可将通过蒸馏过量的硝酸和水蒸气而产生的干燥的固体与从第一结晶阶段中产生的结晶 LiNO_3 分离的溶液、连同受控量的工艺用水一起混合。所述混合可发生在被布置在干燥阶段之后的处理阶段中(例如在一个或多个处理容器中)。在该混合阶段中,还可添加一部分再循环的 LiOH 和/或 Li_2CO_3 产物(例如作为水溶液/浆料)以中和溶液(即以使得所得的溶液混合物接近pH中性)以及使存在于干燥的固体中的所有的可溶性锂值溶解。可进行所述混合以形成硝酸锂溶液和剩余的不可溶固体的浆料。

[0047] 所得的来自于第一阶段结晶(通常被熟悉结晶的那些人员称为“第一捕集”(“First Strike”))的结晶 LiNO_3 通常为浆料的形式,并且可例如通过离心从该溶液分离。另一方面,可将从结晶 LiNO_3 分离的溶液再循环至第一结晶阶段,其中任选地对该溶液的一部分进行处理以除去其中存在的可溶性杂质,从而防止它们在该方法中积聚(build-up)。

[0048] 在所有的方法的实施方式中,可采用侧流(side-stream)处理体制以防止该方法中的可溶性杂质的积聚。

[0049] 在所述侧流处理体制中,为了尽可能可行地抵制来自于所述系统的碱金属(钠和钾)硝酸盐,同时最小化来自整个方法的锂值的损失,可取出合适比例的在大多数硝酸锂已从其中结晶之后保留的浓缩的硝酸锂溶液以用于进一步的处理。

[0050] 在一项实施方案中,可冷却该侧流,于是额外的硝酸锂将结晶,因为硝酸锂在水溶液中的溶解度随着温度的下降而急剧下降。这样的第二阶段结晶可被熟悉结晶的那些人员称为“第二捕集”。可将所得的富含晶体的浆料传送至专门的过滤式离心机,其类似于但例如小于主要的硝酸锂晶体分离离心机。替代地,可间歇性地操作分离离心机,其在容量上能够与在第一捕集晶体离心过程中所采用的分离离心机相当。在任一情况下,可以临时储存的方式将所得的富含晶体的浆料盛放在搅拌的槽中。取决于它们的纯度,可使分离的晶体物料(块)返回至供应初级硝酸锂结晶器的供料槽,其中可使它们再溶解和重结晶以加入主要的硝酸锂晶体产物。然而,如果足够纯的话,则可简单地将来自于第二捕集结晶的硝酸锂加入初级(第一捕集)结晶器的产物中。

[0051] 在所述侧流处理体制中,可用适量的可溶性碳酸盐处理从第二捕集晶体浆料的离心收取的液体,其目前为止相对地富集钠值和钾值。在一项实施方式中,可采用碳酸钠(即苏打灰)。正如已知的,苏打灰导致锂值作为难溶的碳酸锂而沉淀,将额外的硝酸钠/硝酸钾留在溶液中。

[0052] 在所述侧流处理体制的一项实施方式中,可将来自第二捕集结晶器的浓缩液保持在超过 60°C 的温度,并且任选超过 80°C ,以最大化碳酸锂的沉淀,所述碳酸锂随着温度的上升而变得在水溶液中更为不可溶。

[0053] 在所述侧流处理体制的一项实施方式中,可将碳酸锂晶体从液体中过滤出来并用热水洗涤。取决于品质和它们的纯度,可将这些晶体添加到最终的碳酸锂产物。在另一项实施方式中,可将这些晶体返回至中和装置以中和过量的硝酸。尽管该量通常将为小的(即,这将最终取决于原始进入精制过程的硅酸锂精矿(富集体, concentrates)的组成),但可发现剩余的硝酸钠和硝酸钾的共混物作为肥料的价值。以这种方式,可运行该过程使得来自于侧流纯化的锂值的损失可为非常小的(即,远低于进入精制的锂(作为硅酸锂矿物精矿))

的总量的1%)。

[0054] 在所述侧流处理体制的另一实施方式中,可使用碳酸铵将锂值沉淀为碳酸锂。在该实施方式中,碳酸铵可通过使用水性的氨溶液(也可在该方法的其它地方使用氨)来制备以洗涤一部分来自硅酸锂矿物精矿煅烧反应器的烟道气。得自碳酸锂沉淀的贫液(其主要是硝酸铵、硝酸钾和硝酸钠的混合物)也可作为肥料受到重视,并且至少能够有助于采矿弃渣堆(spoil heap)和尾料安置点的植被恢复。

[0055] 可例如在使 LiNO_3 分解成固体氧化锂(锂氧) Li_2O 的温度,即高于 600°C 的温度,使从溶液分离的合并的结晶 LiNO_3 (即来自于初级和二级捕集)经受热处理。在所述热分解的过程中,可产生包括氮的氧化物的气体流。可将所述流传送至硝酸生产装置以制造在该方法中使用的硝酸。

[0056] 在结晶的 LiNO_3 的热分解之前,可使所述结晶的 LiNO_3 例如在加热的盛放容器(即,类似于针对所述方法的第一变型所描述的那个,其中硝酸锂未结晶)中熔化。如在这之前所述的,可通过与例如得自硅酸盐矿物的初始热活化处理(例如煅烧)的气态副产物热交换而将 LiNO_3 保持在熔融状态。亦如在这之前所述的,可传送一部分熔融的 LiNO_3 以如下文中所述用作干燥阶段(例如循环通过干燥输送器的中空刮板)和可能的装置中的其它地方中的加热介质。

[0057] 热处理可采用焙烧炉,例如鼓泡式流化床焙烧炉,其用通过燃料的燃烧而加热的空气来直接加热。为了避免硝酸锂/氧化锂系统被二氧化碳污染(即,其会导致在所述方法的该阶段中不期望的中间体碳酸锂的形成),所述热处理可包括燃烧时不形成二氧化碳的燃料的燃烧。例如,所述燃料可包括氨(即无水的气态氨),所述氨可使用硝酸制造领域中的技术人员熟悉的设备在合适的催化剂(例如铂-铑基体或网)的存在下于过量的空气中燃烧。

[0058] 在这样的合适的催化剂的存在下氨在空气中的燃烧具有如下的产生额外的氮的氧化物(而非氮气)的优势:

[0059] $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$

[0060] 这些氮的氧化物可连同余量的烟道气(包括来自于硝酸锂分解的)一起被传送至硝酸生产装置,其中它们有助于生产额外的硝酸,至其中部分地(如果非完全地)补偿硝酸的损失的程度(位置),硝酸的损失当其在整个过程中再循环时不可避免地出现。此处,可见用于给硝酸锂分解过程供以燃料的氨的燃烧增加在硅酸盐矿物的浸出中使用的硝酸的产生。

[0061] 在一项实施方式中,所述方法可进一步包括熟化(slaking,消解)阶段。在该阶段中,可将受控量的典型的纯水(例如蒸馏水或去矿物质水)加入到在热处理中产生的 Li_2O 。所添加的量可足以将 Li_2O 转化成 LiOH ,并使所有的 LiOH 溶解在溶液中。

[0062] 在该实施方式中,可使从所述熟化阶段获得的浆料(即其包括在接近饱和的溶液中的 LiOH)经受第二结晶阶段。在所述第二结晶阶段中,氢氧化锂的溶液可被浓缩和结晶以形成纯的结晶的氢氧化锂一水合物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)。这可形成该方法的一种产物。

[0063] 第二结晶阶段可提供额外的氢氧化锂的纯化。进一步地,该方法和系统可在整个流程图的早期制造氢氧化锂,与现有技术方法相反,在现有技术的方法中它必须由碳酸锂通过已知的苛化反应的更为复杂的锂配对物(counterpart)来制造: $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$

$2\text{LiOH} + \text{CaCO}_3$ 。

[0064] 在一项实施方式中,可例如通过离心从溶液中分离结晶的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。经分离的结晶 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 可按需要被进一步处理。所述进一步处理可包括(a)干燥晶体并且任选地将其研磨至指定的粒度。所述进一步的处理还可包括(b)在减压的条件下将经干燥的晶体进一步加热至至少 180°C 的温度。这可驱除结晶水,从而产生该方法的无水氢氧化锂(lithium hydrate)产物。蒸馏出的水蒸气可被收集和冷凝以产生额外的在该方法的其它地方使用的纯的工艺用水。

[0065] 在一项实施方式中,用于氢氧化锂一水合物的浓缩和结晶、和(如果需要的话)结晶的氢氧化锂一水合物的脱水和结晶水的去除的加热介质可以是熔融的硝酸锂,例如如上所述制造的熔融的硝酸锂。

[0066] 在一项实施方式中,可分配从结晶 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分离的氢氧化锂溶液,使得第一部分的溶液可被再循环至浸出过程以用于终止硅酸盐矿物与硝酸的反应(即用于中和在浸出(消化)阶段尚未被消耗的剩余的硝酸)。如前所述,这终止了硅酸盐矿物与硝酸的反应,使得其它杂质不被浸出到溶液中。这种循环诉诸于是否已有预加热步骤,其中包含在浸出反应器产物中的过量的硝酸被直接中和,或者首先被加热至大多数挥发性物质(包括硝酸和水)被蒸馏出的程度。如前所述,如果将大部分游离的硝酸蒸馏出而非不得不进行中和,则再循环的氢氧化锂的量可少得多。

[0067] 在一项实施方式中,可将从经分离的氢氧化锂溶液分配的第二部分用于洗涤来自过程废气的二氧化碳。例如,氢氧化锂溶液的第二部分可被用来洗涤来自烟道气的二氧化碳,所述烟道气是在混合矿物和硝酸溶液之前在预处理(例如煅烧)含锂硅酸盐矿物的过程中产生的。

[0068] 在该实施方式中,使用氢氧化锂溶液洗涤来自烟道气等的二氧化碳可产生富含碳酸锂物流。其一部分可以是固体形式的碳酸锂。可将固体碳酸锂作为该方法的碳酸锂产物从所述物流分离。例如,可对固体形式的碳酸锂进行分级(例如使用旋液分离器,并且之后例如使用无孔转鼓沉降式(solid-bowl decanter type)离心机或旋转真空鼓式(rotary vacuum-drum)过滤器或水平带式(horizontal belt)真空过滤器进行分离)。所述经分级和分离的固体碳酸锂的较粗级分可形成该方法的碳酸锂产物。较细级分可被再循环以在来自于烟道气等的二氧化碳的洗涤中再利用。

[0069] 因此,本文所公开的方法还使用氢氧化锂-碳酸锂系统。氢氧化锂在水中是适度可溶的,其中所得的溶液对二氧化碳具有强的亲和性。氢氧化锂能够与二氧化碳反应以形成碳酸锂。另一方面,碳酸锂是难溶于水的。因此,当相对浓缩的氢氧化锂溶液与包含二氧化碳的气流形成接触时,所形成的并且超过其在普遍条件下的溶解度的碳酸锂将作为晶体从溶液中沉淀。所述反应可进行的条件包括如下的系统中的温度:其高于可形成亚稳定盐碳酸氢锂的温度,即超过 60°C 的溶液温度。因此,通常操作烟道气等的洗涤器至高于所述溶液温度。

[0070] 本文还公开了用于从含锂的硅酸盐矿物收取锂的系统。该系统包括浸出反应器,其中使硅酸盐矿物和硝酸的混合物经受使得硅酸盐矿物中的锂值作为硝酸锂被浸出至水相中的条件。

[0071] 该系统可进一步包括如上所述和如下文中所进一步详述的各种过程装置。

[0072] 本文还公开了用于洗涤来自于过程废气的二氧化碳的方法。该方法包括将废气和LiOH溶液传送通过洗涤容器使得LiOH能够与二氧化碳反应以形成 Li_2CO_3 。

[0073] 该方法可形成如上所述和如下文中所进一步详述的方法和系统的一部分。

附图说明

[0074] 现在将参照以下仅为示例性的图对方法和系统的实施方式进行描述,其中:

[0075] 图1为用于从含锂的硅酸盐矿物收取锂的方法的基本方框图。

[0076] 图2为用于从含锂的硅酸盐矿物收取作为氢氧化锂和碳酸锂的锂的方法和系统的一般化方框图。

[0077] 图3为示意性地示出所述方法和系统的一个具体实施方式的示意性流程图。

[0078] 图4为示意性地示出所述方法和系统的另一具体实施方式的示意性流程图。

具体实施方式

[0079] 以下描述公开了多项使用可再循环的硝酸浸出溶液由锂辉石和其它富锂金属硅酸盐矿石以不同比例制备氢氧化锂和碳酸锂的方法和系统的实施方式。所述方法和系统还可捕获来自于在整个方法中的其它地方所产生的烟道气的二氧化碳,且同时产生碳酸锂。

[0080] 首先参照图1,并且总体而言,本文所公开的方法可被视为包括以下阶段或步骤:

[0081] 1.在硝酸中消化(digestion,浸渍)富锂的金属硅酸盐矿物并制造纯的硝酸锂。

[0082] 2.将硝酸锂分解成氧化锂(锂氧)和包括氮的氧化物的挥发性物质。

[0083] 3.将锂氧转化成纯的氢氧化锂。

[0084] 4.收集来自于过程1、2和3的气体 and 挥发性物质以重新形成在1中使用的硝酸。

[0085] 因此,该方法可以是有效的,其中硝酸能够在其中被再循环。此外,当氨被用作图1的阶段2的燃料时,可产生其它氮的氧化物以重新形成硝酸,并由此负责(解决)在整个方法的其他地方的这种酸的任何损失。

[0086] 此处,将对所述方法和系统的两种变型进行详述。就图3的方法和系统的实施方式描述第一方法变型。就图4的方法和系统的实施方式描述第二方法变型。然而,应理解,两种方法和系统的变型不应被解释为相互排他的,因为一种的方面可应用于另一种,或可被组合等。

[0087] 在对图3和4的具体实施方式进行描述之前,首先就图2的方框图描述所述方法和系统的一般化流程图形式的实施方式(即涵盖两种方法变型)。图2的方法和系统可被视为包括以下阶段:

[0088] 预处理阶段10(图2)

[0089] 在该阶段(在图2中以附图标记10示出),对硅酸盐矿物进行预处理以产生经处理(例如活化)的硅酸盐矿物。

[0090] 例如,预处理阶段可用于将 α (alpha)形式的矿物(例如 α 锂辉石)转化成 β (beta)形式的矿物(例如 β 锂辉石)。通常,所述预处理阶段包括热预处理步骤,但其可仅包括非热形式(例如机械)的预处理步骤。

[0091] 当所述预处理阶段包括热预处理时,热处理硅酸盐矿物的步骤可导致硅酸盐矿物中的热相变,和/或导致硅酸盐矿物的挥发性组分的除去。该热处理步骤可以在第一反应器

例如煅烧炉或焙烧炉中进行。

[0092] 当所述热预处理步骤包括煅烧时,煅烧通常在空气或氧气的存在下、但在低于该硅酸盐矿物的熔点的温度进行。所述煅烧可在各种煅烧炉中进行例如:煅烧窑如旋转窑、流化床煅烧炉、闪速煅烧炉(flash calciner)、运输煅烧炉(transport calciner)、或其它合适的为矿物材料的高温处理领域中的技术人员通常所熟悉的装置。

[0093] 运行所述热预处理阶段以将硅酸盐矿物的温度提高至远高于环境温度。例如,所述热预处理阶段可将硅酸盐矿物的温度升高至至少约1000℃或1100℃。如本领域技术人员所理解的,热处理步骤的最大温度被限制至不产生固体的玻璃化的风险的温度,所述玻璃化使它们耐浸出。例如,对于将 α 锂辉石“烧爆(decrepitation)”成更为反应性的 β 形式,需要约1050℃的煅烧温度。

[0094] 一旦被热处理,硅酸盐矿物即为更加反应性的(例如 β)形式。因此,所述更加反应性的形式更容易受到化学侵蚀,包括在存在或不存在水的情况下被酸化学侵蚀。

[0095] 作为一个选项,所述热处理步骤可包括在热处理之后的额外的非热形式的处理步骤。例如,这可以涉及细的或甚至是超细的研磨。所述额外的细研磨可在辊磨机中进行以使硅酸盐矿物为颗粒的形式。经处理的硅酸盐矿物的颗粒性质可为随后的反应提供较大的表面积。研磨之后的颗粒的尺寸可小于约300、200、100或70微米或甚至更细。最佳的尺寸分布可以根据具体情况确定。

[0096] 当所述预处理阶段完全包括非热形式的预处理步骤时,其可包括机械处理步骤例如超细研磨。例如,可完全通过机械手段(即不采用热处理例如通过煅烧或焙烧)来实现例如 α 锂辉石向 β 锂辉石的整个转化。由在搅拌磨机(例如Isamill™)中的高强度/超细研磨引起的强烈机械剪切的强加可导致所期望的例如 α -锂辉石的活化。

[0097] 混合和消化阶段12(图2)

[0098] 在该阶段(在图2中以附图标记12示出),混合经预处理的硅酸盐矿物(图1中的 β -锂辉石)和矿物酸,在这种情况下是硝酸(图1中的“硝酸”再循环)。可通过就地的(on-site)硝酸生产装置(图2中的阶段22)来制造硝酸。混合阶段12可包括槽(例如连续搅拌的槽)或在线混合器。在混合阶段12硅酸盐矿物被共混进含硝酸的水相或与该含硝酸的水相形成浆料(浆料化)。所得的混合物/共混物可采取溶液、浆料或糊的形式(图2中的“浆料/糊”)。

[0099] 例如,经煅烧的 β 锂辉石固体可与来自硝酸装置(厂)的浓硝酸(至少40%、优选至少60%的酸)形成浆料(根据需要连同工艺用水一起),以获得合适的浆料或糊的形式,例如包含~50-60重量%的不溶性固体(即经煅烧的 β 锂辉石的不溶性固体)。所添加的硝酸的量足以将所有的锂辉石中的锂转化成硝酸锂(化学计量量);过量可多达化学计量量的40%或甚至又100%。

[0100] 取决于矿物浸出是否是加压浸出,可通过泵将离开混合阶段12的浆料的压力提高至消化器/浸出反应器的工作压力。

[0101] 这时使经预处理的硅酸盐矿物和硝酸的混合物(溶液、浆料或糊) (“浆料/糊”)经受消化/浸出反应。调整反应条件以使混合物迅速反应以制造包括例如水相中的硝酸锂和剩余的矿物固体的浆料。

[0102] 如下文将更加详述的,其中经处理的硅酸盐矿物与硝酸发生反应的反应器可包括消化器,其可采取单个或连续的压力容器(例如单个或连续的高压釜)、或非压力容器例如

槽或塔(例如立式料斗或料仓反应器)的形式。所述反应器还可采取一个或多个管道、或者一个或一系列搅拌且受压的容器、或包含在单个压力容器内的多个相互连接且搅动的室等等的形式。对于特定的项目,选自所述范围的特定的反应器结构可取决于富锂金属硅酸盐矿的特性。

[0103] 在消化器/浸出反应器中,浓硝酸(即以过剩/化学计量过量)不断地,但更迅速地与硅酸盐矿物反应以确保硅酸盐矿物中的锂值作为可溶性盐硝酸锂完整/完全浸出至水相中。反应器的内含物的pH在该阶段可被控制为强酸性的,优选在pH1和pH3之间,从而以最短的时间最大化锂的浸出。

[0104] 如上所述,所述反应可在环境/大气压力进行。替代地,该反应可在至少为5巴,可能为10巴、甚至为20巴的高压下进行。所述反应通常采用 $>100^{\circ}\text{C}$,例如 120°C ,可能地 160°C 、甚至高达 200°C 的高温,视被浸出的特定的富锂金属硅酸盐矿而定。

[0105] 终止和固体分离阶段14(图2)

[0106] 在图2的终止和分离阶段14中,硝酸与“富Li浆料”(图2)中的剩余矿物固体的反应被终止,并且固体残留物被分离。这用于最小化非锂值浸出至水相中。存在于硅酸盐矿物中的非锂值可包括铝、铁、镍、铬、锰、钴、钙、镁、钠、钾和磷酸根离子。然而,通过调整终止子阶段中的条件,可将任何非锂值从水相分离出来(例如,沉淀等)并将其返回到固体残留物中(即作为尾料从该方法中移除)。

[0107] 终止

[0108] 在一种变型中,浆料可被中和(例如使用方法/系统的一部分最终产物,例如氢氧化锂、碳酸锂等)。控制添加至产物物流的中和溶液的量以使pH条件接近中性(即在pH6和pH7之间)。这立即导致所有的酸浸出活动结束。

[0109] 在终止子阶段,为了最小化需要再循环的氢氧化锂和/或碳酸锂的量,首先可移出大部分相对于在将富锂矿中的锂值转化成硝酸锂的过程中所消耗的量过剩的硝酸。在另一种变型中,通过加热和基本上干燥浆料来进行所述移出。可使由加热所得的干燥的饼重新形成浆料并随后将其中和。

[0110] 在任一种变型中,加热和/或中和用于终止硝酸和矿物固体的反应,由此最小化非锂值的提取。

[0111] 已知硝酸与水形成共沸混合物,由68%的硝酸和32%的水组成。因此,当在终止子阶段对其进行加热时,所述混合物在大气压于约 120°C 沸腾(即蒸馏)以形成气相。所述经蒸馏的气相可被收集和传送至硝酸制造装置(图2中的阶段22)。还将通过蒸馏以加入到气相中,来移出存在于物流中的相比形成该共沸混合物所需的水过量的水。应理解的是,如果在消化器/浸出反应器中使用更高的压力(例如5~20巴),则形成这些气相的温度将会高于在该消化器/浸出反应器中仅施加大气压力的情况所需的温度(即依照在升高的压力条件下溶液的沸点升高的定律)。

[0112] 在终止子阶段中的加热可以在干燥器(例如中空刮板输送机)中进行。所述干燥器可例如用所述方法/系统的中间产物熔融的硝酸锂作为其加热介质来加热(例如,可将熔融的硝酸锂循环通过输送器的中空刮板)。可逐步进行加热至以下温度,其首先足以通过蒸发移出大多数过剩硝酸和水以形成气相,其次其足以使在金属硅酸盐矿中作为杂质而存在的铝、铁和其它贱金属(base metal)的任何硝酸盐分解。所述加热可产生相对干燥的固体饼,

然后可将其传送至中和容器,在该容器中它可与例如工艺用水和氢氧化锂/碳酸锂产物溶液的溶液/浆料形成浆料,以被中和至~pH中性。

[0113] 在所述终止子阶段中的中和可在中和容器中进行,例如连续搅拌罐式反应器或一系列这样的反应器。在所述中和容器中,浆料可被赋予足够的时间对过量的硝酸进行中和至完全。

[0114] 然而,当在反应终止子阶段仅采用中和时,来自消化/浸出子阶段的出口物流可先与中和溶液(例如再循环氢氧化锂溶液)在在线混合器中混合,之后混合物可流至并进入反应器/缓冲容器。在消化/浸出子阶段采用压力容器时,该通过可以最小的压降发生。在所述反应器/缓冲容器中的压力可被保持和控制(例如通过来自空气压缩机的压缩空气)。

[0115] 固体分离

[0116] 在固体分离子阶段,使主要包括浓缩的硝酸锂溶液的水相中的硝酸锂与包括经处理的矿物的不可溶的残留物(主要为硅值和铝值)的浆料分离。随后可从溶液中收取硝酸锂,例如阶段16的蒸发/结晶子阶段中的结晶 LiNO_3 (见下文)。

[0117] 在一种变型中(下文参照图4进行详述),在包括混合物的中和的终止子阶段之前,可使经处理的矿物的不可溶的残留物经受初级固-液分离子阶段,例如过滤。经分离的固体残留物可作为尾料从该过程除去。

[0118] 在终止子阶段之后(即在中和或干燥之后),固体分离子阶段可将富锂的水相(作为澄清溶液)与此时已贫瘠的不可溶的矿物残留物浓缩物分离。该固体分离子阶段采用分离装置以分离和洗涤来自浆料的不可溶固体,并且之后产生固体形式的贫瘠的尾料,其可被安全地且永久地安置。

[0119] 固体的除去可借助于过滤,从而产生经洗涤的滤饼。可使用超过一个过滤器阶段(例如板框过滤器、旋转真空鼓式过滤器等)。

[0120] 在一种变型中(下文参照图4进行详述),在已采用初级固-液分离子阶段时,并且在最终的过滤阶段之前,可首先使过程溶液/浆料中的任何残留的固体残余物经受澄清化阶段(例如在一个或多个沉降容器中)。这可确保所获得的澄清液基本上不含固体残留物,所述澄清液被传送至该方法的后续阶段。来自澄清化阶段的固体底流可例如通过将其过滤和洗涤而单独地处理,以产生基本不含可溶性锂值的经脱水的饼。经脱水的饼可连同来自初级固-液分离子阶段的经洗涤的固体一起被处理。

[0121] 在所述固体分离子阶段,当消化阶段12在升高的压力下运行时,可使用配备有滤饼洗涤设施的板框压滤机;进入过滤器的进料物流的压力可接近于消化器的操作压力,由此避免需要通过精细的降压设备降低所述物流的压力。在大气压力下,可采用过滤器例如具有滤饼洗涤设施的旋转真空鼓式过滤器、和具有滤饼洗涤设施的水平带式过滤器。最终所选的用于去除不可溶的固体材料的器材将取决于所存在的固体的特性,例如它们是否是自由穿流的(free-draining)。经洗涤的滤饼可形成稳定的残余物,其主要包括二氧化硅和氧化铝、加上某些其它不溶物(取决于原始矿物精矿的组成),但可能含有其它硅酸盐矿物、铁矿值(主要是针铁矿)、菱镁矿(magnesite)、石灰石(方解石和文石(aragonite))和钛铁矿。

[0122] 随着不溶物的除去,可溶性锂阳离子连同任何其它可溶性阳离子和可溶性阴离子(主要是硝酸根)可作为澄清溶液被收集以用于其它反应。该溶液可被称为澄清液或母液。

其它碱金属(钠和钾)以及甚至是痕量的碱土金属(钙和镁)离子也可存在于溶液中(假如这样的金属存在于供给至第二反应器的原始硅酸盐矿物中)。

[0123] 硝酸锂制造阶段16(图2)

[0124] 在该阶段,在图2中以附图标记16示出,产生中间硝酸锂产物。所述硝酸锂可作为澄清的浓溶液产生(图4),或可在蒸发和结晶子阶段中产生(图3)。

[0125] 在蒸发/结晶子阶段,使在溶液中包含硝酸锂的澄清液经受蒸发和结晶,其中通过蒸发浓缩硝酸锂溶液以产生硝酸锂晶体。该子阶段可包括机械蒸汽再压缩机制,其中真空泵降低容器内含物之上的压力,直至水相开始沸腾。水蒸气通过真空泵被压缩并作为绝热方式加热的蒸气被返回至容器中的列管换热器(calandria)的壳体侧。收集冷凝水以在该方法中的其它地方再使用。硝酸锂是高度溶于水的,并且其溶解度随温度的升高而快速增加。因此,蒸发器/结晶器包括其中内含物被进一步缓慢冷却的段(例如,在如螺旋型的换热器中,继而通过冷却流体(例如冷却水)来冷却、继而通过空气冷却的冷凝器或通过蒸发冷却塔来冷却),于是更多的从溶液结晶的硝酸锂形成稠的晶体浆料。

[0126] 然后,将该晶体稠浆料传送至用于将来自结晶器浆料的硝酸锂晶体分离和脱水、以及用于使基本(largely,很大程度上)无固体的硝酸锂溶液返回至结晶器系统的装置。这样的装置可包括离心机,例如无孔转鼓沉降式、筛碗沉降式(沉降过滤式,screen-bowl decanter)、锥形筛或推进器筛型(conical-screen or pusher-screen type)。脱水的晶体物料被输送至下一阶段(氢氧化锂制造),同时滤液、浓缩的硝酸锂溶液被返回至蒸发器/结晶器。

[0127] 侧流纯化

[0128] 所述蒸发/结晶子阶段还可包括用于处理滤液的侧流(抽出蒸汽)的装置,所述滤液通过用于使硝酸锂晶体脱水的分离装置产生。该处理装置可包括硝酸锂(返回至该方法)的进一步结晶化,留下富集钠和钾离子(其浓度将持续增加,除非使用该处理装置不时地移出这些金属)和仅最小量锂离子的溶液。然后,可使用可溶性碳酸盐,例如碳酸钠或碳酸铵处理所述经浓缩的溶液。碳酸铵可通过使水性的氨溶液与存在于烟道气(例如来自煅烧阶段)中的二氧化碳反应来制备。在任一情况中,可溶性碳酸盐的添加将大多数残留的锂值作为难溶的碳酸锂沉淀,其然后可被再循环。剩余的溶液适合于处理或因其相对高的可利用氮含量和钾值而适合用作肥料。

[0129] 氢氧化锂制造,阶段18(图2)

[0130] 在该阶段,在图2中以附图标记18示出,将来自硝酸锂制造阶段16的硝酸锂转化成氧化锂。在这样的转化期间,将所产生的废气(包括二氧化氮和其它氮的氧化物、以及氧气)收集和用于制造更多的硝酸;即将它们转移至硝酸制造装置(图2中的阶段22)。

[0131] 更具体地,将来自阶段16的分离装置的脱水硝酸锂晶体传送至搅拌且加热的容器(例如有盖的、隔热(绝缘)/夹套的槽),其中当硝酸锂晶体被添加至所述槽的内含物时,对它们进行加热。所述槽的内含物被保持在足以将硝酸锂晶体熔化的温度($>250^{\circ}\text{C}$;至少高达 260°C 并且通常高达 400°C)。所述槽部分填充有熔融的硝酸锂,从而当所述熔融的硝酸锂进入时,硝酸锂晶体就迅速熔化,加入所述槽的内含物。可通过连续地循环槽的内含物至对流加热器的管、并且之后通过对流加热器的管,来维持所述槽的内含物的温度。这些管可继而通过从例如预处理阶段10的煅烧炉离开的热烟道气(即离开煅烧炉的烟道气可在 $\sim 800-$

900℃的温度下)来加热。所获得的经加热的熔融盐可被返回至所述槽。

[0132] 硝酸锂的熔化有助于将其进料至随后的分解反应器,其中硝酸锂之后能够更好地被分解以形成氧化锂。此外,熔融的硝酸锂还可被用作有效的传热介质(例如在终止子阶段的干燥器(中空刮板输送机)中;以及在氢氧化锂蒸发/结晶子阶段的干燥装置(中空刮板输送机)中)。

[0133] 将熔融硝酸锂盐槽的内含物泵送至硝酸锂分解反应器,其中要么直接地(例如通过从燃料在空气中的燃烧产生的热气流)要么间接地(其中热气流可例如通过天然气或任何其它适合的清洁燃料(包括含碳燃料)在空气中的燃烧产生,且并不与硝酸锂形成接触)对熔融的硝酸锂进行进一步加热。所述分解产生固体氧化锂(Li_2O -锂氧)。

[0134] 所述分解反应器可采取鼓泡流化床焙烧炉的形式,所述焙烧炉通过燃料在空气/氧气中的燃烧来燃烧。在这种情况下,所述燃料应优选不含碳,例如氢气或氨,通常为无水氨。对于这两者,氨具有许多优点。这些优点包括它是相对便宜的且易于运输和储存。此外,当它在空气(相对于氧气)中燃烧时,在合适的催化剂(例如铂-铑合金线网(platinum-rhodium alloy wire gauze))的存在下,它形成额外的氮的氧化物,该氮的氧化物在被转移至硝酸装置时将增加那里的总的硝酸的制造。因此,氨可用于部分或全部地补充该方法中的任何的硝酸损失。

[0135] 所述分解反应器在最低600℃、优选650℃以及高达750℃的温度操作。在这些温度,硝酸锂分解形成氧化锂的混合物,其在反应器的环境中,在流化床内天然形成小球或粒料。所述反应器放出包括二氧化氮和一氧化氮的氮的氧化物、连同一些来自硝酸根离子的分解的氧气的气体流。一些水蒸气以及来自氨的燃烧的额外的一氧化氮和其它氮的氧化物、加上来自燃烧空气的氮气和贫化水平的氧气也可被包含在该气体流中。

[0136] 氢氧化锂制造阶段20(图2)

[0137] 在该阶段,在图2中以附图标记20示出,来自分解反应器的氧化锂首先通过添加和将其与适量的水混合而被转化成氢氧化锂。这可以在熟化容器(例如连续搅拌的槽)中进行以产生氢氧化锂的浓缩溶液。

[0138] 然后将来自所述熟化容器的氢氧化锂的浓缩溶液传送至第二蒸发器/结晶器装置(例如也是机械蒸汽再压缩型的)。此时,所述溶液被进一步浓缩,从而导致氢氧化锂在该溶液中结晶并形成结晶的氢氧化锂一水合物。如果需要,例如为了满足客户对氢氧化锂形式的锂化学品的需求,可对所产生的氢氧化锂一水合物晶体的量(作为进入结晶器单元的所有的氢氧化锂的一部分)进行控制。然后对得自蒸发器/结晶器的结晶的氢氧化锂一水合物的浆料进行分离和脱水以从作为水溶液保留的余量氢氧化锂产生高纯度的氢氧化锂一水合物晶体。分离和脱水装置可包括离心机,例如无孔转鼓沉降式、筛碗沉降式或连续锥形筛型离心机,或者它可包括推进器或振动筛型离心机。

[0139] 氢氧化锂制造阶段20可额外包括用于干燥和从所产生的氢氧化锂一水合物晶体中驱除结晶水的装置,以产生能够满足特定的市场规格的纯的无水氢氧化锂产品。干燥装置可包括全封闭式的中空刮板输送机,其中热熔融的硝酸锂可被循环通过中空刮板。氮气流在闭路的布置中循环通过该中空刮板螺旋输送器的空隙,由此氢氧化锂一水合物晶体被最终加热至超过160℃的温度,其足以驱除结晶水。然后,可将所获得的纯的无水氢氧化锂研磨和包装成该方法/系统的产品。

[0140] 氢氧化锂结晶阶段20可进一步包括用于收集和容纳在已移除氢氧化锂一水合物的晶体之后剩余的饱和氢氧化锂溶液(即滤液/离心机滤清)的装置(例如图2中的有盖槽“LiOH溶液储存器”)。所述滤液/离心机滤清包括饱和的氢氧化锂的水溶液,其被收集在所述有盖槽中。添加一点水(以及其它液体流)以稀释槽的内含物,从而不存在氢氧化锂从溶液持续结晶的风险。

[0141] 然后以合适的量将该溶液输送(例如使用独立的泵从所述槽泵送)以再循环至硝酸蒸馏干燥器,以及以将终止子阶段中的消化/浸出产物中的任何残留/过剩/过量的硝酸pH中和。可将余量溶液输送至(洗涤阶段24的)烟道气洗涤器,其中通过将其转化成难溶的碳酸锂而将它用于吸附/捕获包含在烟道气等中的二氧化碳(在烟道中的二氧化碳等气体)。

[0142] 硝酸制造阶段22(图2)

[0143] 在该阶段,在图2中以附图标记22示出,可将来自硝酸锂的分解的废气传送至“硝酸装置”。还可将在终止子阶段的蒸馏干燥器(中空刮板输送机)中蒸馏出的过量的硝酸和水蒸气传送至该硝酸装置。该硝酸装置可采取一个或一系列吸收塔的形式,例如在常规的硝酸装置中所使用的那些。

[0144] 在所述硝酸装置(其操作对于那些熟知通过奥斯特瓦尔德过程进行的硝酸的商业生产的人员来说是熟悉的)中,废气和蒸馏的蒸气被吸收在连续冷却的硝酸在水中的溶液的循环物流中以制造更多的硝酸,其适用于再循环至消化/浸出反应器。这产生适合在消化/浸出反应器中使用的浓硝酸溶液(至少40%的酸且优选至少60%的酸)。将由氨在空气中的经催化的燃烧(在硝酸锂分解子阶段)形成的氮的氧化物添加到所产生的硝酸的总量中,并且以这种方式,来自总过程的硝酸的损失(由例如尾料的不完全洗涤或在硝酸装置中的氮氧化物向硝酸的不完全转化引起的)可得到补偿。

[0145] 洗涤器阶段24(图2)

[0146] 在该阶段,在图2中以附图标记24示出,用在氢氧化锂制造阶段20中制造的浓缩氢氧化锂溶液的余量洗涤包含二氧化碳的经过滤的烟道气。虽然烟道气主要在硅酸盐矿物的热处理的过程中产生,但是它们可以是外部来源的。通过将其转化成难溶的碳酸锂,循环和分配(distributed)的溶液吸收/捕获包含在烟道气等中的二氧化碳。

[0147] 所述烟道气洗涤器可采用主要为空腔的形式(例如塔),经由喷雾储存器(banks of sprays)且以相对高的体积速率将浓缩的氢氧化锂溶液被循环通过该洗涤器和分配。氢氧化锂与存在于所述烟道气中的二氧化碳反应,并且在该过程中被转化成碳酸锂。由于该碳酸锂是难溶的,因此它的大部分从溶液沉淀出来,从而将循环的洗涤介质转化成在富含氢氧化锂的水相中的碳酸锂浆料。

[0148] 碳酸锂过滤阶段26(图2)

[0149] 在该阶段,在图2中以附图标记26示出,对沉淀的(“粗”)碳酸锂晶体进行分类以便于移除一部分在循环通过烟道气洗涤器的富含氢氧化锂的浆料中连续形成的沉淀的碳酸锂晶体。

[0150] 更具体地,富含氢氧化锂的水相中的碳酸锂浆料被泵送通过旋液分离器的储存器。旋液分离器的套管(spigot)产物(底流物流)包含碳酸锂晶体的较粗尺寸级分的稠浆,其可在例如离心机(例如无孔转鼓沉降式离心机)或在旋转鼓式真空过滤器装置等中进一

步从它们相关的溶液分离(即,脱水和洗涤)。

[0151] 来自于旋液分离器的储存器的液相(氢氧化锂溶液)的体积(bulk)(余量)(溢物流),连同较细的碳酸锂晶体和从较粗尺寸的碳酸锂的稠浆分离(即,作为脱水和洗涤的结果)的溶液一起被再循环通过洗涤阶段24的烟道气洗涤器。

[0152] 将控制器装配至旋液分离器中以调节它们的套管的直径,从而容许根据需要对套管和溢物流之间的体积分流(volumetric split)进行调整。

[0153] 碳酸锂干燥阶段28(图2)

[0154] 在该阶段,在图2中以附图标记28示出,经分离的碳酸锂晶体的较粗尺寸级分随后被干燥并被包装成该方法/系统的合适的(例如纯的)碳酸锂产品。

[0155] 在图2中所示的整个过程和系统中可包括其它单元操作,符合优异的工程实践,特别地,为提供服务 and 公用事业,对余热进行有效利用、对水进行转化、以及最小化所有的废物流。这些可包括重碳酸化(bicarbonation,碳酸氢化)和碳酸化单元,所述重碳酸化和碳酸化单元为那些对用于精制包括盐水的富锂材料的传统方法熟悉的人员所熟知,如在图2的虚线中所示出的。如果存在特别纯的硝酸锂的市场,则这些单元可为合理的。

[0156] 第一方法&系统的实施方式(变型1)

[0157] 现在参照图3,对用于从含锂的硅酸盐矿物收取锂的第一具体的方法和系统的实施方式进行示意性的描述。

[0158] 在图3的第一方法和系统的实施方式中,将作为包含平均10重量%水的滤饼的 α 锂辉石供给至以天然气为燃料的回转窑1的形式的第一反应器,如对于将 α 锂辉石“烧爆”更为反应性的 β 形式所需要的在约1050℃的温度操作。过高的温度使固体遭受玻璃化的风险,所述玻璃化使其耐浸出。

[0159] 大多数来自煅烧炉1的经煅烧的 β 锂辉石产物(被通过回转窑的热的气体和固体的逆流流动部分地冷却)传送至风扫干式研磨机(air-swept dry grinding mill)2,例如通常用于研磨(粉碎)煤和其他相对软的岩石(例如石灰石)的辊式或台式磨机。

[0160] 热的燃烧气体包括余量的来自煅烧炉1的经煅烧的 β 锂辉石产物。将这些气体传送通过一个或多个对流型熔融盐加热器3,以加热至约400℃的温度。熔融的硝酸锂的流被用作加热器3中的传热介质。如下所述,熔融的硝酸锂可遍及整个装置的各位置处使用。然后,将加热的气体传送至余热锅炉4以产生在该方法的其他地方使用和(在一项实施方式中)用于发电的高压蒸汽。作为结果,来自煅烧炉1的热燃烧气体在余热锅炉4中被部分冷却。它们在初级空气加热器5中被进一步冷却,其中它们的一些更多的显热(sensible heat)被转移至预定用作煅烧炉1中的燃烧空气的环境空气。

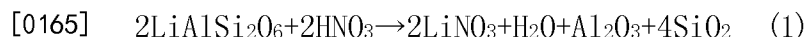
[0161] 经冷却的来自初级空气加热器5的燃烧气体通过将它们传送通过织物过滤器站6而被清除它们所负载的烟尘(经煅烧的 β 锂辉石的较细尺寸部分)。在站6移出的经煅烧的 β 锂辉石固体被气动地转移(使用空气作为载体)以加入来自煅烧炉1的经煅烧的 β 锂辉石的主流,并且之后传送至研磨机2。使用来自空气预热器5的加热的空气,将经研磨煅烧的 β 锂辉石固体传送至集尘旋流器(dust cyclone)8的储存器,其中使这些固体与用于传输它们的空气分离。将这种此时经加热的空气输送至煅烧炉1中以用作燃烧空气。

[0162] 将集尘旋流器储存器的稠密化(densified)底流,经煅烧的 β 锂辉石固体传送至在线混合器9形式的混合容器,以与来自硝酸装置7的浓硝酸和为获得适当的条件所需要的工

艺用水形成浆料,从而形成包含约60重量%的不可溶固体(经煅烧的β锂辉石)的浆料或糊。所述混合容器还可采用连续搅拌的槽式反应器的形式。

[0163] 添加至混合容器的硝酸的量超出了将锂辉石中所有的锂转化成硝酸锂所需的硝酸的量(化学计量的量)。在该实施方式中,硝酸和经煅烧的锂辉石之间的反应在环境压力进行;其它实施方式可借助于升高的压力。

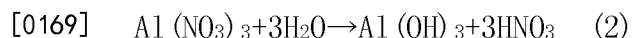
[0164] 然后将浆料传送进消化反应器10中。来自集尘旋流器8的仍旧是热的经煅烧的固体将他们的热转移至所述浆料,将其加热至反应器10的工作温度。在反应器10中,在环境压力和100-120℃温度的普遍条件下,使硅酸盐矿物矿中的锂值依照以下的反应(1)浸出。



[0166] β锂辉石 硝酸 硝酸锂

[0167] 实际上,来自反应器10的出口物流的温度至少与其进口的温度一样高,因为反应(1)是放热的。

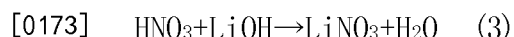
[0168] 将来自反应器10(其在该实施方式中采取立式封闭料仓的形式)的出口物流传送至固体加热系统11,其在该实施方式中采取完全封闭的中空刮板螺旋输送器的形式。使熔融的碳酸锂循环通过加热系统11的中空刮板,所述加热系统11还用于沿其长度输送来自反应器10的出口物流。在其通过的过程中,出口物流(糊)被逐步加热,最初至至少100℃且优选120℃,于是水和硝酸被蒸发;大多数情况下为由68%的硝酸和32%的水组成的共沸混合物。一旦所述糊由此被干燥成饼,就通过循环通过所述加热系统/输送器的中空刮板的熔融的盐将该饼进一步加热至超过155℃的温度。在该温度,形成的任何硝酸铝(得自硝酸和锂辉石矿中的铝值之间的反应)被分解:



[0170] 硝酸被蒸发掉,留下固体氢氧化铝。

[0171] 以这种方式,大多数游离的酸从所述饼中被驱除,因此铝和其它杂质贱金属(例如三价铁、镍、钴和其它)持续浸出的趋势大大放缓(如非完全停止的话)。将来自反应器10和(部分地)加热系统11的富含硝酸的蒸气输送至硝酸设备7。

[0172] 这时使来自反应器11的干燥产物和蒸馏的水(冷凝物)在混合/浸出槽12(其可为串联排列的两个或更多个槽)中形成浆料。所加入的水的量足以使内含物转化成可泵送的浆料。还向内含物添加适量的氢氧化锂溶液,该溶液如下所述在整个过程中的其它地方制造。强碱性的氢氧化锂溶液被用来中和在如下之后保留的任何过量的硝酸:可实现浸出的锂辉石中的锂值依照反应(1)在普遍条件下已经转化成硝酸锂,并且过剩的硝酸已经依照反应(2)蒸馏出。如果不中和所述过量的酸,则它倾向于继续侵蚀这时已贫瘠的锂辉石,可能导致被浸出并转化成可溶性盐、因而以溶解状态存在于水相中的铝、硅和任何贱金属(任何过渡金属,包括但不限于铬、锰、铁、钴和镍)、和碱土金属(特别是镁和钙)的量增加。所添加的氢氧化锂的量足以将pH值提高至接近中性,即pH值在6和7之间。因此中和反应可写成如下:



[0174] 由此看出,反应的产物更多为硝酸锂,以加入由反应(1)所获得的硝酸锂。

[0175] 在混合/浸出槽12中,存在于来自反应器11的固体物料中的高度可溶的硝酸锂溶解在水中,水与它共混以形成由浓缩的硝酸锂溶液和贫瘠的固体(主要是在反应(1)右侧的

那些)组成的浆料。

[0176] 将混合/浸出槽12的内含物泵送至固-液分离阶段。如图3所示,这为旋转鼓式真空过滤器15的形式,但也可能的是可使用水平带式真空过滤器。过滤阶段将滤饼的固体浓度提高至最多~85重量%,并且借助于热的洗涤水,基本上所有的可溶物(包括所有可溶性锂值)从该滤饼洗出。因此,滤液将包含基本上所有的从锂辉石精矿浸出的锂值,但这时作为可溶性硝酸锂。基本不含锂且由稳定的二氧化硅、氧化铝以及可能的以低得多的量存在的其它金属氧化物组成的滤饼可被安全地安置以长期储存(即尾料)。

[0177] 滤液(其也可被称为母液)流入(例如借助于泵、管道和储罐,为清楚起见图3中未示出)蒸发器/结晶容器13形式的单元。在图3所示的实施方式中,该容器13基于机械蒸汽再压缩的原理,其中在接近大气压力下进行蒸发,并且其中蒸气被再压缩以在加热的列管(图3中未示出的蒸发容器的内部)中再使用。在列管中冷凝的水蒸气被冷凝和收集以作为纯的工艺用水在该方法的其它地方再次使用,特别地用于收取在脱水过滤器15中形成的滤饼中的锂值。其它的产物是硝酸锂饱和溶液中的硝酸锂晶体(或许与也在溶液中的少量的杂质一起)的浆料。在操作过程中,将该浆料循环通过蒸发器/结晶器13。从该主要的循环流中取出一部分该浆料并将其送至离心机14,例如无孔转鼓沉降式、或筛碗沉降式、或连续锥形筛型,或推进器或振动筛型的离心机。设置将晶体浆料取出并供给至脱水离心机的质量流速以使晶体制造(作为来自离心机14的滤饼)的质量速率与将新的硝酸锂溶液供给至蒸发器/结晶器13的速率相匹配。

[0178] 接着,在循环通过蒸发器/结晶器13的晶体浆料的水相中存在其它可溶性盐、特别地钠和钾离子的连续积聚(尽管以缓慢的速度)。未示于图3中但仍为该方法的一部分的是将一部分来自离心机的滤液进一步冷却至相对低的温度,例如低于40℃。当这样冷却时,大多数保留在溶液中的硝酸锂以结晶的形式沉淀以形成水相中的锂晶体连同钠和钾离子和溶液中可能的其它痕量离子的浆料,所述水相这时在溶液中包含显著较少的硝酸锂。采用小型的离心机例如无孔转鼓沉降式离心机以从水相中分离晶体。将所分离的晶体返回至蒸发器/结晶器13,同时将滤清及其负载的钠和钾离子一起收集在槽中并定期移出以供良性的处置(benign disposal)。

[0179] 用于收取额外的锂值的进一步处理可以是合理的。例如,通过模仿广泛用于从南美“锂三角”的“干盐湖”中发现的富锂盐水收取锂值的方法,可添加作为溶液的碳酸钠(苏打灰)以将大多数的残余的锂作为难溶的碳酸锂沉淀:

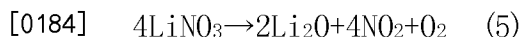
[0180] $2\text{LiNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaNO}_3$ (4)

[0181] 可通过常规的固-液分离方法例如通过真空过滤和使用热水的洗涤移出碳酸锂沉淀。取决于其品质和纯度,可将该碳酸锂添加至最终的碳酸锂产品,或可将其再循环至消化反应器10。硝酸钠仅被添加至已存在于贫瘠溶液中的硝酸钠中。

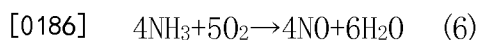
[0182] 将来自离心机14的硝酸锂晶体的脱水物料输送至熔融硝酸锂储存槽16形式的加热的储存容器。该槽的内含物被维持在接近400℃,在该温度盐为透明的无色的可高度移动的液体。进入储存罐16并且之后落入熔融的硝酸锂中的硝酸锂晶体立即熔化以加入熔融的硝酸锂物料。通过将该槽的内含物连续循环通过熔融硝酸锂加热器3(为清楚起见,图3未示出泵和管道的互连),使该槽的内含物维持在该温度。亦从该储存槽16,将熔融硝酸锂根据需要泵送或以其它方式分配,以供应对于干燥器11的适当操作所必需的热能,并且潜在地

泵送或以其它方式分配至整个方法的其它部分,其包括,如果必须的话,预热消化反应器10的进料。

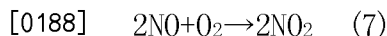
[0183] 根据需要将熔融的硝酸锂转移至氧化锂焙烧炉18,其中将晶体迅速加热至超过600℃,理想地700℃的温度。氧化锂焙烧炉可以是鼓泡流化床反应器,其包括两个垂直叠放的流化床。上部床由氧化锂的小球或粒料形成,在约700℃的温度操作。只要被喷洒或以其它方式分配在鼓泡床固体上的熔融的硝酸锂接触固体,其就被迅速加热,并且在该过程中根据反应(5)分解形成氧化锂,并伴随二氧化氮和氧气的释放:



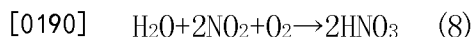
[0185] 在图3中,通过燃烧时不形成二氧化碳的燃料使焙烧炉18直接燃烧;在该实施方式中燃料为无水氨。在加热的铂-铑网催化剂的存在下它在空气中燃烧,于是燃烧产物,即水蒸气、一氧化氮和贫氧空气,与来自硝酸锂的分解的二氧化氮和氧气共混。可将氨在空气中的催化燃烧的反应写成如下:



[0187] 冷却(例如通过对流气体冷却器,其用于加热锅炉供水(图2中的BFW))后的一氧化氮与存在于燃烧气体中的游离的氧结合以形成二氧化氮:



[0189] 二氧化氮,连同由根据反应(4)的硝酸锂的分解形成的二氧化氮,加上水和游离的氧,加上来自干燥器11的废气,被传送至硝酸装置,其中它们全部结合形成硝酸:

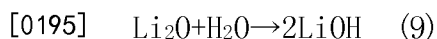


[0191] 硝酸装置7可源自在从氨开始的硝酸装置的设计和建造方面有经验的公司。然而,以与反应(6)所呈现的相同的方式形成氮的氧化物的氨的催化燃烧所需的大多数基础设施将不再需要(除了更缩简得多的形式-即仅针对所需的氨的燃烧向氧化锂焙烧炉18加燃料)。

[0192] 硝酸装置7包括一个或多个串联布置的塔,各自装配有筛板和泡罩(bubble caps),经冷却的硝酸和水的混合物被连续地循环通过该装置。其迅速吸收(来自废气燃烧的)二氧化氮和氧气,以形成更多的硝酸,其浓度在稳态条件下可以为例如40%的酸或更高(优选的产品为至少60%的硝酸)。硝酸装置7还可包括单独的分馏塔,其中在该装置中产生的相对稀的硝酸被分成两个物流:浓酸(标称68%的硝酸)物流,和几乎不含任何硝酸的水性物流,其可在该装置的其它地方被用作工艺用水。以适当的速率取出酸并将其转移至储存槽(图3中未示出),从该储存槽可根据需要将其泵送至消化器10。

[0193] 本文所公开的方法的特征在于,不可避免的来自整个系统的硝酸的损失部分或全部地通过由使用氨作为反应(6)所需的热源所形成的额外的硝酸来补偿。

[0194] 氧化锂(锂氧)(在氧化锂焙烧炉18的上部流化床中形成的粒料)通过安排它们落至底部流化床而部分冷却,反应(6)所必需的燃烧空气通过该底部流化床。部分冷却的纯氧化锂(锂氧)的小球在混合容器/搅动的储存槽19中被进一步冷却和骤冷。在这一方面,将受控体积的蒸馏的水加入储存槽19(包括例如来自蒸发器/结晶器13的冷凝物),于是其转化成氢氧化锂:

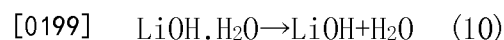


[0196] 该过程是强烈放热的,因此使用循环冷却水来连续冷却该容器。添加至储存槽19

的水的量足以溶解所有的硝酸锂并使其根据反应 (9) 都转化成氢氧化物。氢氧化锂完全进入溶液以形成近饱和的氢氧化锂溶液。

[0197] 然后将所述近饱和的氢氧化锂溶液转移至另一结晶器20。在氢氧化锂结晶器20(该氢氧化锂结晶器在图3所示的实施方式中还可为机械蒸气再压缩型)中,将一些水蒸气蒸发掉,这导致在此时已饱和的氢氧化锂溶液的悬浮体中形成一些氢氧化锂一水合物 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的晶体。仔细地控制蒸发掉的水的量以使所产生的氢氧化锂一水合物晶体的量匹配于为满足对氢氧化锂的特别的合约需求(contract demand)所需要的氢氧化锂的量。将适当比例的所述浆料从结晶器20中取出并送至离心机21。在图3的实施方式中,所述离心机是连续锥形筛型的,或者它可以是无孔转鼓沉降式、或筛碗沉降式、或推进器或振动筛型的。

[0198] 可进一步处理通过离心产生的固体结晶饼(设备未在图3中示出)。首先,可将其干燥,然后对其进行包装以进行派送。替代地,可对其进行进一步加热以驱除结晶水。在两种情况中,可在完全封闭的中空刮板螺旋输送机(类似于用于干燥器11的中空刮板螺旋输送机)中进行加热,其中熔融的硝酸锂循环通过中空的刮板。氮气流在闭路的布置中循环通过该中空刮板螺旋输送器的空隙。最终将氢氧化锂一水合物加热至超过 160°C 的温度,其足以驱除结晶水:



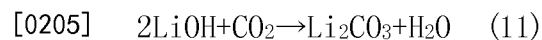
[0200] 然后,根据对客户销售合约的条款的要求,可将纯的无水的氢氧化锂进行研磨和包装。循环的氮气流用来将水蒸气传输通过冷凝器(其可以是间接接触型的);其目的在于将气体/蒸汽混合物冷却至足以使大多数水蒸气冷凝的温度,以产生纯的水,其能够在该方法的其它地方使用。将此时已不太潮湿的氮气返回至中空刮板螺旋干燥器/输送机,并重复该过程。

[0201] 在另一有盖槽22中收集离心机的滤清,即饱和的氢氧化锂水溶液,其中添加一些工艺用水(和也进入槽22的其它液体物流)以稀释该溶液,从而不存在氢氧化锂从溶液持续结晶的风险。如下使用单独的泵从该槽22泵送氢氧化锂溶液:

[0202] -至浸出槽22,以根据反应 (3) 足以中和来自干燥器11的产物物流中的任何残留的过剩硝酸的量,即足以将浸出槽12内的pH值提高到6和7之间的量;

[0203] -余量,至烟道气洗涤器30,使用泵23,其中其用于吸收包含在烟道气中的二氧化碳。

[0204] 循环通过洗涤器10的相对浓缩的氢氧化锂溶液之间的反应可被写成:



[0206] 将循环浆料(即通过泵23来保持循环)的温度保持在高于 60°C 、优选 80°C 的温度以确保不形成碳酸氢锂。碳酸锂比氢氧化锂难溶得多,因此大多数根据反应 (10) 形成的碳酸锂从溶液中作为纯的碳酸锂晶体沉淀出来。这些碳酸锂晶体作为氢氧化锂溶液中的碳酸锂浆料的组分(加上也在溶液中的一些碳酸锂)循环通过洗涤器30。在这样的循环期间,碳酸锂晶体倾向于在尺寸上生长。当浆料循环时,它穿过分级装置,在图3中旋液分离器24的储存器,其分选出较大的晶体并将它们浓缩以将浆料稠化为套管产品。将包括大部分溶液和较细的碳酸锂晶体的剩余浆料通过接收槽22返回至洗涤器10。

[0207] 所述套管产品传送至脱水装置25,在一项实施方式中是无孔转鼓沉降式离心机

(或在图3所示的实施方式中,为真空鼓式过滤器)。根据对客户销售条款的要求,对所产生的纯的碳酸锂的固体滤饼进行干燥、研磨和包装。

[0208] 第二方法&系统的实施方式(变型2)

[0209] 现在参照图4,对用于从含锂的硅酸盐矿物收取锂的第二具体的方法和系统的实施方式进行示意性的描述。

[0210] 在图4中相同的附图标记被用来表示与图3相同或类似的装置,并由此不再赘述。关于图4在此仅描述以下方法和系统的变型。

[0211] 在图4所示的变型中,从消化反应器10,浸出的产品物料此时直接传送至尾料过滤单元15,其中不可溶的固体被洗去它们的可溶物(主要是硝酸锂加上过剩的硝酸)、和其它可溶性的其它金属的硝酸盐(即如前所述)。然后将不可溶的固体脱水并作为惰性的尾料运走。

[0212] 将来自单元15的此时澄清的、仍然酸性强的滤液传送至浸出槽12(其可以是一连串的两个或更多个槽)。在此,通过来自氢氧化锂脱水离心机21的再循环的氢氧化锂溶液直接中和其过量的酸度。这倾向于铝、铁和其它过渡金属、镁和钙作为不可溶的氧化物和氢氧化物沉淀,所有这些将沉降。可将得到的浆料传送至澄清器(clarifier) 26,其中体积相对小的变稠的底流在过滤单元29中被单独过滤(其中还对滤饼进行洗涤和脱水以将其锂值收取到滤液中)。然后将滤饼加入来自尾料过滤单元15的主尾料产物,并将滤液再循环至澄清器26的进料物流。

[0213] 然后将浓缩的硝酸锂溶液转移(例如通过泵,未示出)至熔融的 LiNO_3 槽16,其内含物被保持在 400°C 的温度。提供特定的气旋混合器/共混器27以容许安全混合包含水的相对冷的物流和热的 400°C 的熔融碳酸锂。

[0214] 图4的方法和系统在消化后早期移出浸出产物物料的固体。它避免了图3的干燥阶段11和结晶阶段13。结果是,锂和硝酸的损失可为更大的,但投资和运营成本可为更低的。此外,硝酸锂可能不是那么高纯度的。

[0215] 相比之下,图3的方法和系统可最小化额外的硝酸锂的形成。这是因为大多数过量的硝酸在干燥器11中内被移出而不必通过再循环的碱性锂化合物来中和。这继而可最小化化学中间体(硝酸锂)再循环通过整个过程的量,如使用图4的方法和系统所发生的。

[0216] 在其他方面,图4的方法和系统与图3的方法和系统相同。

[0217] 其它变型

[0218] 应理解,锂辉石的特性,无论是原始的(α)或活化的(β)的形式,可以是不同的以达到使上述方法和系统的变型可以是合适的程度。

[0219] 在整个方法中可包括其它单元操作,其符合优异的工程实践,特别地,为提供服务和公用事业,对余热进行有效利用、对水进行转化、以及最小化所有的废物流。当对消化阶段10进行加压时,反应器可采取一个或多个高压釜的形式。替代地,它可采取一个或多个立式料仓的形式,在顶部进料,并在底部排出。为了避免对复杂的降压系统的需求,消化阶段的内含物可直接传送至也被设计成在高压下操作的干燥和终止阶段,并且最终可传送至同样使用加压进料运行的板框压滤机(用于分离和清洗尾料固体)。

[0220] CO_2 洗涤

[0221] 本文所述的方法和系统还可被视为包括用于洗涤来自过程废气的二氧化碳的分

立过程(discrete process)。这样的废气可源自各种来源,尤其包括来自在含锂的硅酸盐矿物的预处理(例如热处理,例如通过煅烧或焙烧)期间产生的烟道气。

[0222] 所述分立过程可包括将废气和LiOH溶液传送通过洗涤容器。可配置和操作所述洗涤容器以使LiOH能够与二氧化碳反应以形成 Li_2CO_3 。 Li_2CO_3 是锂的另一种有价值的形式,其适合用作例如电池制造等的原料。

[0223] LiOH溶液可以是浓缩的溶液,例如得自氧化锂中间材料的受控熟化。氧化锂中间材料可继而通过热处理硝酸锂结晶材料来制造,硝酸锂晶体材料通过用硝酸的溶液浸出含锂的硅酸盐矿物来制造。

[0224] 可将LiOH溶液逆流地传送通过洗涤容器,例如图3&4的塔30。例如,可将LiOH溶液向下喷洒进即将到来的废气流。塔30可包括中间床、板、网等,其有助于促进含 CO_2 的废气和LiOH溶液之间的反应。氢氧化锂溶液的温度可被维持在 60°C 以上、任选 80°C 以上,从而减少和防止碳酸氢锂的形成。

[0225] LiOH溶液可采取包括此在其中的 Li_2CO_3 晶体的相对细的级分的浆料的形式。 Li_2CO_3 的相对细的级分可帮助引晶(seed) Li_2CO_3 晶体的形成。 Li_2CO_3 晶体的相对细的级分可通过分级所述浆料来制备(例如使用如图3&4中的阶段24的水力旋流器)以产生用于进料/返回至洗涤器30的溢流物流。由此,可将所述浆料循环通过所述洗涤容器。

[0226] 所述分级(即来自旋液分离器24的套管产品底流)还产生了包括 Li_2CO_3 晶体相对粗的级分的物流,可对其进行分离(例如,在图3和4中的阶段25)以形成所述分立过程的碳酸锂(Li_2CO_3)产品。

[0227] 在所附的权利要求中,并且在前面的描述中,除非由于语言表达或必要的暗示而文意另有所指,否则词语“包括”及其变体例如“包含”或“含”在一个包容性的意义上使用,即指定所述特征的存在但不排除其它特征的存在和添加。

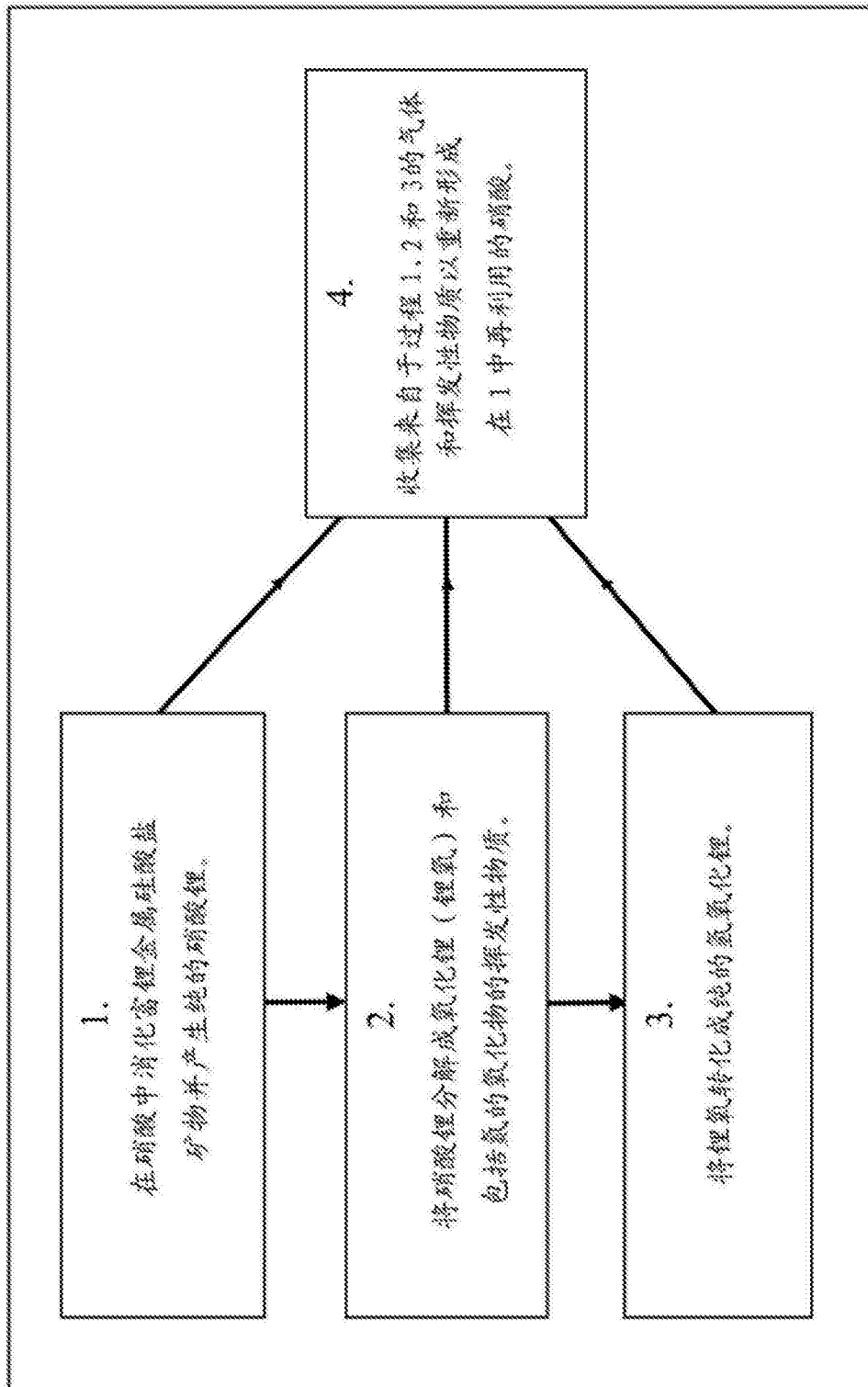


图1

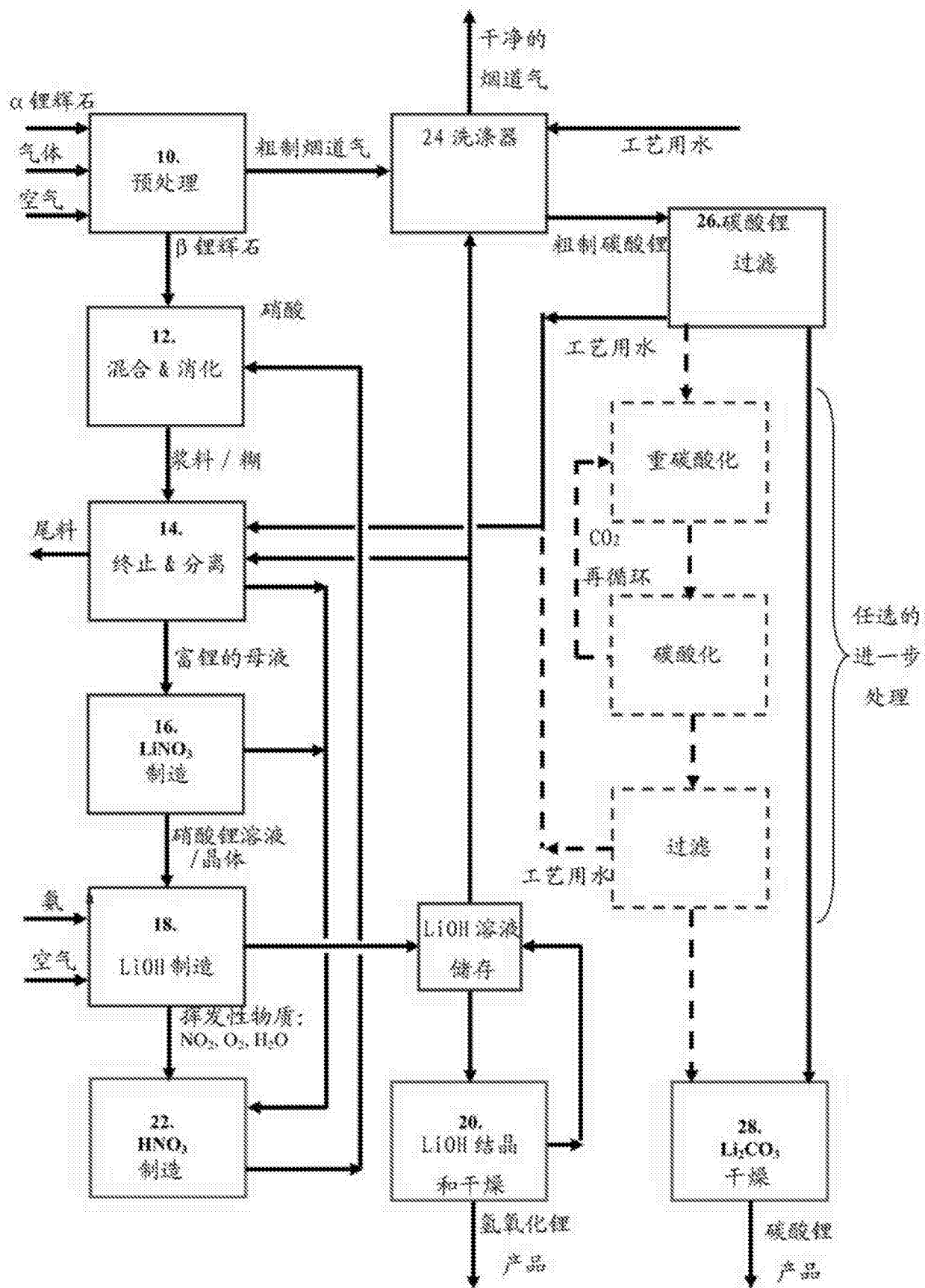


图2

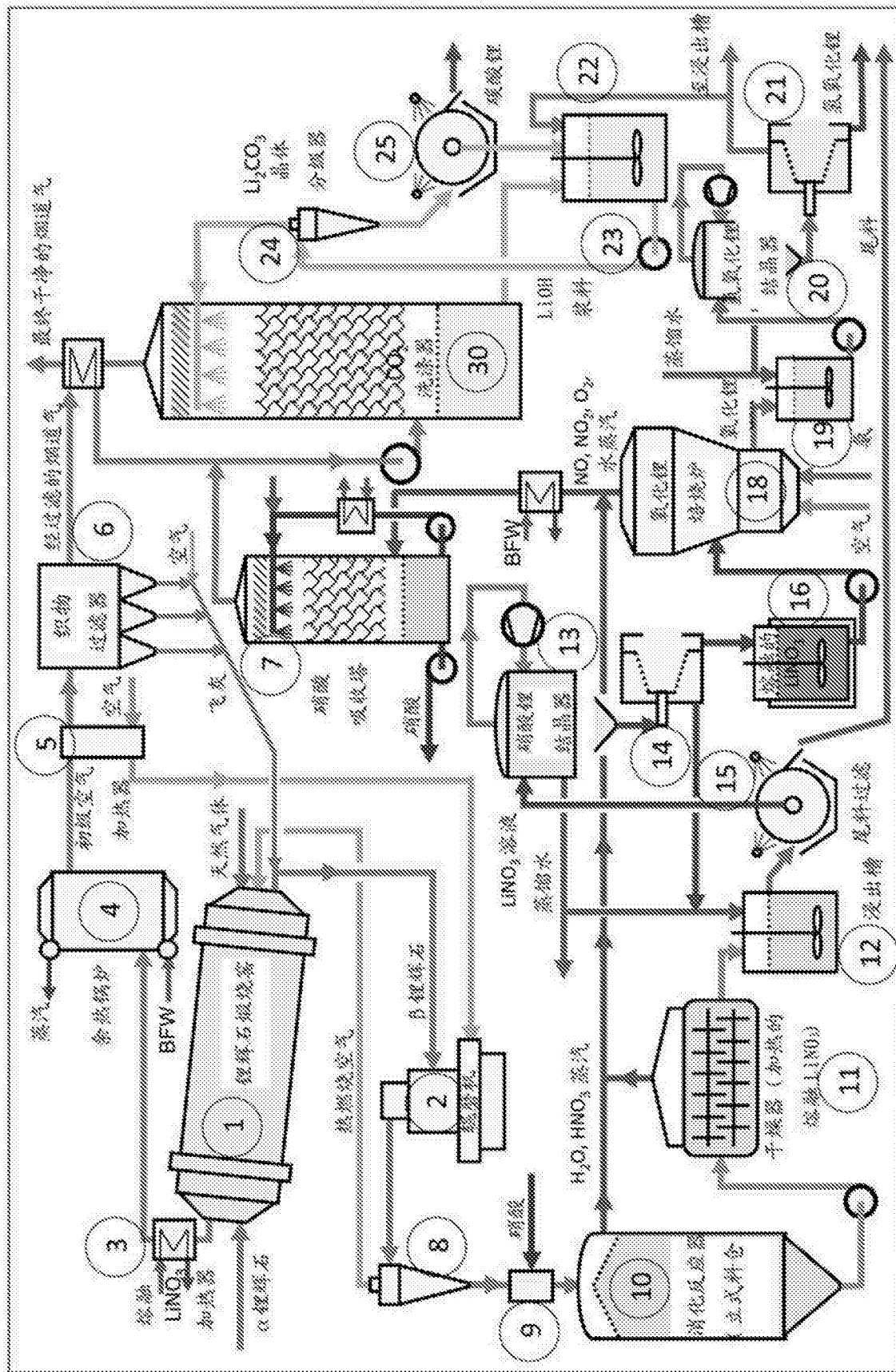


图3

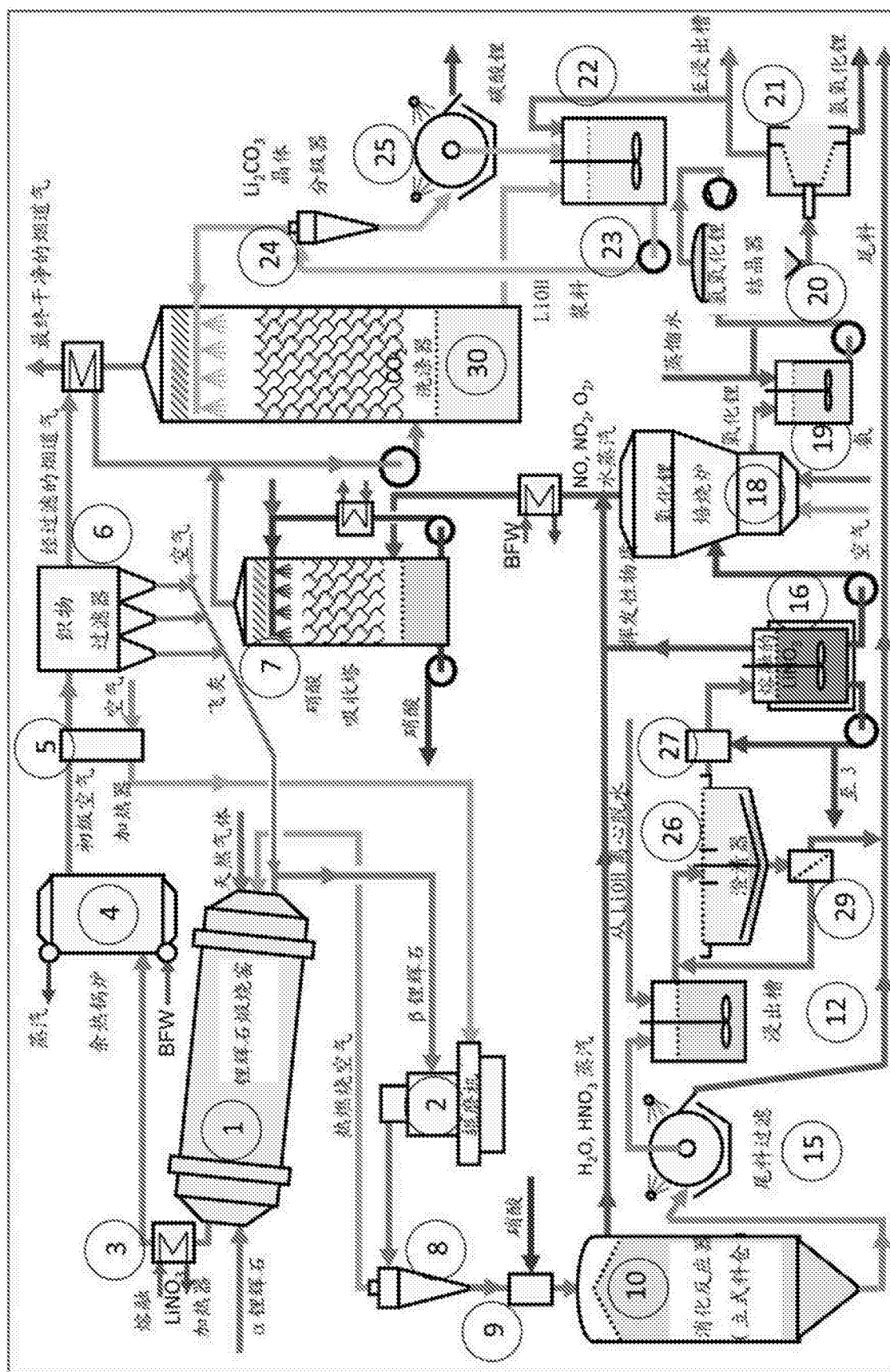


图4