



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098345
(43) 공개일자 2018년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 26/12 (2006.01) *C22B 3/02* (2006.01)
C22B 3/06 (2006.01) *C22B 3/22* (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)

(71) 출원인
현워, 리차드
호주, 뉴 사우쓰 웨일즈 2069, 로즈빌, 59 아빙던
로드

(52) CPC특허분류
C22B 26/12 (2013.01)
C22B 3/02 (2013.01)

(72) 발명자
현워, 리차드
호주, 뉴 사우쓰 웨일즈 2069, 로즈빌, 59 아빙던
로드

(21) 출원번호 10-2018-7021278

(74) 대리인
윤엔리특허법인(유한)

(22) 출원일자(국제) 2016년12월22일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2018년07월23일

(86) 국제출원번호 PCT/AU2016/051278

(87) 국제공개번호 WO 2017/106925

국제공개일자 2017년06월29일

(30) 우선권주장

2015905317 2015년12월22일 오스트레일리아(AU)

2016900774 2016년03월02일 오스트레일리아(AU)

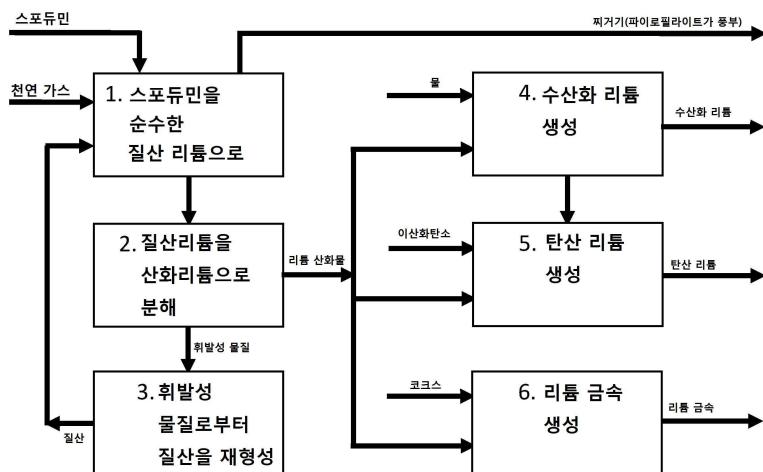
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 규산염 광물로부터 리튬의 회수

(57) 요 약

리튬 함유 규산염 광물로부터 리튬을 회수하기 위한 방법 및 시스템이 개시된다. 공정과 시스템은 규산염 광물을 질산과 혼합하는 단계를 포함한다. 또한, 방법 및 시스템은, 규산염 광물의 리튬 유가물이 질산 리튬과 같은 규산염 광물에서 침출되도록, 혼합물을 조건을 갖는 침출 공정에 가하는 단계를 포함한다. 질산은 수성, 가스, 또는 전구체 형태일 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22B 3/065 (2013.01)

C22B 3/22 (2013.01)

C22B 3/44 (2013.01)

Y02P 10/234 (2015.11)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬을 포함하는 규산염 광물로부터 리튬을 회수하기 위한 공정으로서, 상기 공정은:

규산염 광물을 질산과 혼합하는 단계;

상기 규산염 광물에 있는 리튬 유가물(lithium values)이 규산염 광물에서 질산 리튬으로 침출되게 하는 조건을 갖는 침출 공정에 혼합물을 가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 공정.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 침출 공정의 조건은 리튬 질산염으로, 상기 규산염 광물에서 리튬 유가물의 침출을 촉진 하거나, 상기 규산염 광물에서 비-리튬(non-lithium) 유가물은 상기 규산염 광물에서 침출되지 않는 경향이 있도록 하는, 상기 침출 공정의 증가된 온도 및/또는 압력을 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 공정.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 침출 공정 조건은 화학량론적으로 과량인 질산에서 상기 규산염 광물을 제어된 시간 동안 반응시키는 것을 포함하고,

상기 제어된 시간은, (i) 잔류 유리 질산(residual free nitric acid)을 중화시키고/중화시키거나, (ii) 과량의 질산을 증기인 물과 함께 증류시키도록, 침출물을 가열함으로써 종료되는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 공정.

청구항 4

제3항에 있어서, (i)에서, 상기 잔류 유리 질산은, 상기 리튬을 회수하는 공정의 일부로서 생성된 알칼리성 리튬 화합물의 일부를 재활용함으로써 중화되고, 재활용되는 상기 알칼리성 리튬 화합물은 Li_2O , LiOH , 및 Li_2CO_3 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 공정.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, (i)에서, 상기 침출 공정으로부터 생성된 침출물 덩어리는, 상기 침출물 덩어리 내의 고체가 질산 리튬을 포함하는 용액으로부터 분리되는 고체-액체 분리 단계로 전달되고, 상기 고체가 찌꺼기(tailings)로서 상기 침출 공정으로부터 분리되는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 공정.

청구항 6

제3항에 있어서, (ii)에서, 상기 과량의 질산 및 수증기는 건조 단계에서 증기로 증류 제거되고, 증류된 상기 질산 및 수증기는 상기 침출 공정에서의 재사용 및/또는 질산 재생을 위해 수집되는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 공정.

청구항 7

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 침출 공정에 의해 생성된 질산 리튬의 용액이 비교적 순수한 결정질 LiNO_3 를 형성하도록 농축되고 결정화되는 결정화 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 공정.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 결정화된 LiNO_3 는, 원심분리에 의해, 용액으로부터 분리되고, 상기 분리된 결정질 LiNO_3 는 상기 LiNO_3 가 Li_2O 로 분해가 이루어지는 온도에서 열분해 공정을 거쳐서, 질소 산화물을 포함하는 가스상 스트림

이 생성되는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 공정.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 열분해 공정은, 과량의 공기 중에서 촉매화 암모니아의 연소에 의한 것과 같은, 상기 LiNO_3 의 간접적인 가열을 포함하고, 가스 스트림이 상기 침출 공정에서 재사용 및/또는 질산 재생을 위해 수집되는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 공정.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 Li_2O 는: (a) Li_2O 가 LiOH 로 전환되고 LiOH 가 용액에 용해되도록, 슬래킹(slaking) 단계에서 물로 슬레이크(slaked)되고, (b) 카본 열처리 환원(carbothermal reduction) 공정과 같은 공정에 의해서 리튬 금속으로 전환되는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 공정.

청구항 11

제10항에 있어서, (a)로부터의 상기 LiOH 용액은, 결정성 수산화 리튬 일 수화물 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를 형성하고 상기 LiOH 용액이 농축 및 결정화되는 결정화된 상기 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 가 원심 분리에 의해 용액으로부터 분리되는, 추가 결정화 단계를 거치는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 공정.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 결정성 수산화 리튬 일 수화물로부터 분리된 수산화 리튬 용액이,

- 상기 규산염 광물의 질산과의 반응을 종료시키는 데 사용되기 위한, 상기 침출 공정으로 재순환;
- 공정 배출가스에서 이산화탄소를 세정하여 탄산 리튬이 풍부한 스트림이 생성되도록 하는 것 중 어느 하나를 위해 사용되고,
- 상기 스트림의 일부가 고체 형태의 탄산 리튬을 포함하는 상기 수산화 리튬용액은 상기 잔류물을 중화시키거나 또는 질산이 없는 상태로 남아있는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 공정.

청구항 13

제12항에 있어서, 고체 형태의 상기 탄산 리튬이 분리되고 분류되어, 더 거친 부분은 상기 공정의 탄산 리튬 생성물을 형성하고 더 미세한 부분은 상기 스트림과 함께 상기 이산화탄소의 세정에 재순환되는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 공정.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 규산염 광물은 상기 규산염 광물을 상기 질산 용액과 혼합하기 이전에 상기 리튬 유가물을 활성화시킬도록 전처리되고, 상기 전처리는 소성(calcination) 또는 로스팅(roasting)과 같은 열처리, 또는 분쇄 또는 미세 분쇄와 같은 기계적 처리를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 공정.

청구항 15

리튬을 포함하는 규산염 광물로부터 리튬을 회수하기 위한 시스템으로서, 상기 시스템은 상기 규산염 광물 및 질산의 혼합물이 상기 규산염 광물에서 리튬 유가물이 상기 규산염 광물로부터 질산 리튬으로 침출되는 조건하에 놓이는 침출 반응기를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 시스템.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 침출 반응기는:

- (i) 오토클레이브(auto clave)와 같은 압력 용기-여기서 침출을 위한 상기 조건은 상승된 온도 및 압력을 포함함-;, 또는
- (ii) 중공 플라이트 스크류 컨베이어와 같은 분해 반응기-여기서 침출을 위한 상기 조건은 상승된 온도를 포함

하나 대기압을 포함함-를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 시스템.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 침출 반응기로부터 생성된 질산 리튬 수성상(aqueous phase)은 알칼리성 리튬 화합물을 포함하는 재순환된 생성물로 중화되는 중화 용기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 시스템.

청구항 18

제17항에 있어서, 침출 반응기로부터의 고체-여기서, 상기 고체는 공정 찌꺼기(tailings)로 분리됨-가 상기 질산 리튬 수성상으로부터 분리되고 여과 장치와 같은 고체-액체 분리 스테이지를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 시스템.

청구항 19

제18항에 있어서, 결정질 LiNO_3 를 형성하도록, 상기 질산 리튬 용액이 농축되고 결정화되는 결정화기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 시스템.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 결정성 LiNO_3 가 용융 상태로 가열되는, 가열된 유지 용기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 시스템.

청구항 21

제20항에 있어서, 로스터와 같은 열처리 유닛을 더 포함하고, 상기 열처리 유닛은 상기 용융된 LiNO_3 가 고체 Li_2O 로 분해되도록 하는 온도에서 작동하도록 구성되는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 시스템.

청구항 22

제21항에 있어서, 고체 Li_2O 및 탄소 소스의 혼합물이 가열된 다음, 수렴-발산 노즐과 같은 급속-냉각 장치에 의해 생성된 리튬 금속이 응축되는, 카본 열처리 환원로를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 시스템.

청구항 23

제15항 내지 제22항에 있어서, 질산 플랜트를 더 포함하고, 질소 및/또는 질산 증기의 산화물을 함유하는 가스 상 스트림은 상기 침출 반응기에서 사용하기 위한 질산이 생성되도록 상기 질산 플랜트로 보내지는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 시스템.

청구항 24

제19항에 있어서. 시스템 연도 가스(system flue gases)가 결정성 LiNO_3 를 물로 슬레이킹(slaking)함으로써 생성되는 수산화 리튬 용액으로 세정되는, 세정 용기를 더 포함하고, 상기 세정 용기는 탄산 리튬이 풍부한 스트림을 형성하도록 구성되는 것을 특징으로 하는, 리튬을 회수하기 위한 시스템.

청구항 25

리튬을 함유하는 규산염 광물로부터 리튬 금속을 생성하기 위한 공정으로서, 상기 공정은:

상기 규산염 광물로부터 리튬 유가물을 추출되도록 상기 규산염 광물을 산성 침출물에 가하는 단계;

상기 추출된 리튬 유가물을 리튬 산화물로 전환시키도록 열처리하는 단계;

상기 리튬 산화물이 탄소 소스와 혼합되도록 상기 리튬 산화물을 환원 단계로 처리하는 단계를 포함하고,

상기 환원 단계는 상기 리튬 산화물이 리튬 금속으로 환원되고 탄소 소스가 가스 형태로 산화되기에 충분한 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는, 리튬 금속을 생성하기 위한 공정.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 환원 단계 직후, 증기로서의 상기 리튬 금속 및 상기 가스의 산화된 탄소는 액체 리튬 금속을 형성하도록 급속하게 냉각되는 것을 특징으로 하는, 리튬 금속을 생성하기 위한 공정.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 리튬 금속 증기 및 상기 가스상의 산화된 탄소는 수렴-발산 노즐을 통한 초음속 팽창과 같은 팽창에 의해 급속하게 냉각되는 것을 특징으로 하는, 리튬 금속을 생성하기 위한 공정.

청구항 28

제26항 또는 제27항에 있어서, 상기 액체 리튬 금속과 상기 가스상의 산화된 탄소의 혼합물을, 상기 혼합물을 사이클론 분리기를 통과함으로써, 서로 분리되는 것을 특징으로 하는, 리튬 금속을 생성하기 위한 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 하드록 광물(hard-rock mineral)을 포함하는, 리튬 및 점토와 광물 광물을 포함하는, 규산염이 풍부한 광물로부터 리튬 유가물을 회수하기 위한 공정, 시스템 및 장치가 개시되어있다. 이러한 공정, 시스템, 및 장치는 또한 특히 리튬 배터리 제조업체에 의해 요구되는 제품인 리튬 금속뿐만 아니라 순수한 리튬 화학 물질(특히 리튬 산화물, 리튬 수산화물 및 탄산 리튬)로의 이를 유가물의 변환에 관련된다.

배경 기술

[0002] 리튬은 지구의 지각에 걸쳐 광범위하게 분포하며 평균 농도는 약 20ppm이다. 이러한 농도는 코발트와 같은 다른 유용한 금속의 농도와 비교되지만, 리튬은 귀금속인 금과 백금보다는 훨씬 풍부하다. 추가 탐사가 세계의 리튬 자원 견적을 추가하는 반면에, 리튬의 사용이 수년 및 수십 년 동안 현저하게 증가할 가능성이 있는 애플리케이션, 특히 배터리에 대한 이러한 자원의 적합성에 대하여는 여전히 우려가 있다. 현재, 리튬 배터리에는 배터리의 단위 중량당의 전기를 유용하게 대량으로 저장할 수 있다: 킬로그램 당 적어도 150 와트-시간(Wh/kg), 바람직하게는, 250Wh/kg, 1,500Wh/kg이 장기간에 걸쳐 가능할 수도 있다. 이러한 저장 강도는 전기가 전적으로 석유 연료에 의해 지배되는 도로 운송 시장에 침투할 수 있게 하며 풍력 및 태양과 같은 간헐적인 재생 가능 에너지원을 활용하는 발전 시스템의 개발 및 배치를 가속화할 것이다.

[0003] 바닷물에서 리튬을 회수하는 것은 바닷물의 총량이 예측 가능한 수요(2000억 톤 이상의 금속)를 크게 초과하더라도 매우 낮은 농도(중량으로 0.2 ppm 미만) 때문에 엄청나게 비싸다.

[0004] 리튬 배터리를 제조하는 데 필요한 리튬 및 리튬 화학 물질의 경제적 공급은 현재 아르헨티나, 볼리비아 및 칠레 전역으로 퍼져 나가는 소위 '리튬 트라이앵글 (Lithium Triangle)'의 남미 소금 호수(살라르, salars)의 소금물에 의해 주도되고 있다. 그러나, 이러한 살라르로부터의 공급에 대한 보안은 주권 위험 문제, 환경 문제, 그리고 경제적으로 회수 가능한 리튬이 이러한 살라르에 얼마나 많이 들어 있는지에 대한 의문으로 인해 위험에 처하게 된다.

[0005] 또한, 리튬은 특정 경질 규산염 광물로부터도 회수된다. 그러나, 최근까지, 하드록 리튬 광물 매장지 탐사에 대한 관심이 거의 없었는데, 첫째, 리튬 트라이앵글의 살라르에 풍부한 리튬이 있다는 인식 때문이었고, 둘째, 현재의 하드록 리튬 광석 정제 공정(제2차 세계 대전 이전에는 대체로 변경되지 않았음)이 비싸고 복잡하며 위험하고 환경적으로 어렵기 때문이었다.

[0006] 현저하게 우수한 공정의 이점으로, 세계에서 급속히 증가하는 하드록 리튬 자원은 배터리 제조사의 이익을 위해 개발될 수 있으므로, 배터리 수명이 장기간에 걸쳐 유지될 리튬 공급이 더 큰 신뢰를 얻게 되며, 그렇지 않은 경우, 전체 비용이 보다 낮아진다.

[0007] 배경기술 또는 선행기술에 대한 참조는, 그러한 기술이 당업자의 공통 및/또는 일반적인 지식의 일부를 형성한다는 입장을 허락하지 않는다. 그러한 참조는, 본 명세서에 명시된 대로, 공정과 시스템을 제한하기 위한 것이 아니다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 페그마타이트(pegmatites)로 알려진 결정 암석에서 빈번하게 발견 될 수 있는 리튬 함유 규산염 광물로부터 리튬을 회수하기 위한 개선된 방법을 개시한다. 리튬 함유 규산염 광물은 하드록 광물 스포듀민(spodumene)($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) 및/또는 임의의 범위의 리튬 함유 규산염 광물, 하드록 광물 페탈라이트(petalite)($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$)와 유크립타이트(eucryptite)(LiAlSiO_4), 및 앰블리고나이트(amblygonite)($\text{Li}, \text{Na}\text{AlPO}_4(\text{F}, \text{OH})$)를 포함하는 운모 그룹의 광물, 레피도라이트(lepidolite)($\text{K}(\text{Li}, \text{Al}, \text{Rb})_3(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$), 및 진발다이트(zinnwaldite) ($\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$)를 포함할 수 있으나 여기에 제한되지 않는다. 리튬은 또한, 헥토라이(hectorite)($\text{Na}_{0.3}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) 트 및 (2006년에) 새로 발견된 나트륨-리튬 봉규산염 광물 쟈다라이트(sodium-lithium borosilicate mineral jadarite)($\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$)를 포함하는, 그러한 광물의 부분적인 풍화의 결과인 특정 점토에 존재할 수 있다.
- [0009] 본 명세서 전반에 걸쳐, 광물 '스포듀민(spodumene)'에 대한 모든 참조는, 위에 열거된 것들을 포함한, 하드록과 점토 모두를 포함하는 모든 리튬 함유 금속 규산염 광물을 포함할 것이다.
- [0010] 넓은 의미에서, 리튬-함유 규산염 광물로부터 리튬을 회수하는 공정이 본원에 개시되어 있다.
- [0011] 공정은 규산염 광물을 질산과 혼합하는 단계를 포함한다. 또한, 상기 방법은 규산염 광물 중 리튬 유가물이 질산 리튬과 같은 규산염 광물로부터 침출되도록 하는 조건을 갖는 침출 공정을 혼합물에 가하는 단계를 포함한다.
- [0012] 전형적으로, 질산으로의 침출은 수상(aqueous phase)에서 일어난다. 그러나, 본 발명자는 규산염 광물에서의 리튬 유가물은, 질소 산화물, 특히, 산화 질소(NO) 및, 이산화질소(NO_2)(집합적으로 NO_x 라고 함), 산소(공기중의 산소 포함), 및 수증기와 함께, 증기 형태의 질산을 사용하여 효율적으로 질산염으로 전환될 수 있다는 것을 발견하였다. 그러한 실질적으로 질산의 전구체인 가스 및 증기의 혼합은 전처리된 리튬 함유 규산염 광물과 접촉할 때 질산과 유사한 방식으로 수행될 수 있다. 따라서, 본 명세서의 문맥에서, 이러한 상이한 상들이 질산의 형태로 간주될 수 있다. 따라서, 본 명세서 전반에 걸쳐, "질산"에 대한 모든 참조는 수성상의 질산뿐만 아니라 질산, 가스상의 질산에 대한 가스상의 전구체를 포함하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0013] 릭시비안(lixiviant)으로서 질산의 사용은 이러한 산에 의해 추출된 리튬 유가물을 편리하고 경제적으로 리튬 산화물(리티아(lithia))로 전환시킬 수 있다. 리티아는 순수하고 판매 가능한 리튬 화학 물질의 제조를 위한 이상적인 출발점이며 이하를 포함한다.
- [0014] 수산화물(무수물 형태의 LiOH 또는 1 수화물 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 중 어느 하나),
- [0015] 탄산염(Li_2CO_3) - 리튬 회계는 일반적으로 탄산 리튬 또는 LCE의 관점에서 업계에서 표기된다.
- [0016] 금속 원소로서의 리튬 - 리튬 배터리의 차세대 설계에 대한 요구가 증가하고 있으며, 합금 용도로 사용되고 있다 (예: 항공 우주 산업 및 높은 강도와 내열성과 가벼운 무게가 결합된 다른 응용 분야에 유리한 리튬-알루미늄 합금 생산).
- [0017] 릭시비안으로서 질산을 사용하면 황산과 탄산나트륨(소다회)과 같은 비싸고 위험한 화학 물질을 구입하고 소비할 필요가 없다. 이러한 공정은 또한 황산나트륨 또는 방비석(analcite, analcime)과 같은 원하지 않는 부산물의 생성을 피할 수 있다. 그 이유는 분해 과정(digestion process)에서 일단 소비된 질산이 거의 완전히 회수되고 재활용될 수 있다는 것이다. 즉, 질산 사용은 '폐쇄된' 공정을 허용한다. 이러한 과정에는 최소한의 처리 단계가 포함될 수도 있다. 이러한 공정은 온실 가스 이산화탄소의 배출을 제한하는 것을 포함하여 환경 친화적일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에서, 규산염 광물 전처리는 소성과 같은 열처리를 포함할 수 있고, 고체의 온도는 상 변화(예: 천연

α 스포 듀텐에서, 보다 활성 β 형으로 전환)를 일으키기에 적절한 온도로 상승될 수 있다.

[0019] 다른 실시예에서, 전처리는 (예를 들어, Isamill™과 같은 교반 분쇄기에서) 강렬한 기계적 전단을 생성하기 위해 광물의 고강도 연삭에 의해 제공될 수 있는 비열적(non-thermal)일 수 있다. 이는 럭시비안이 규산염 광물 입자 내에 분산된 리튬 이온에 효율적으로 접근할 수 있도록 입자를 충분히 미세하게 분할할 수 있다.

[0020] 일 실시예에서, 규산염 광물이 하소(calcination)에 의해 전처리 될 경우, 그 후, 필요에 따라, 질산과 혼합되기 전에, (롤러 분쇄기에서) 분쇄되고 이후에 (사이클론에서) 생성된 고온 가스 스트림으로부터 분리될 수 있다.

[0021] 일 실시예에서, 침출 과정의 일부로, 규산염 광물과 질산의 혼합물은 분해 공정을 거칠 수 있다. 분해 공정은, 하나 이상의 단계를 사용할 수 있는 분해 반응기에서 수행될 수 있고, 규산염 광물에서 리튬 유가물이 가용성 질산염으로 전환되는 조건하에 수행될 수 있다. 분해 공정 조건은 가용성으로 제공되고 있는 비-리튬 유가물(즉, 규산염 광물에 존재할 수 있음)의 양을 최소화하도록 제어될 수 있고, 따라서 따라서 규산염 광물 (예를 들어, 알루미늄, 철 및 니켈, 크롬, 망간, 및 코발트를 포함하는 다른 천이 금속; 알칼리토 금속, 칼슘, 및 마그네슘; 및 인산염 이온과 같은 비-리튬 유가물)에서 침출될 수 있다. 외부로 침출될 경우, 이들 및 일부 다른 비-리튬 유가물은 여전히 수성상으로부터 분리(예: 침전)될 수 있다.

[0022] 원하는 분해 반응은 다음과 같이 표현될 수 있다:



[0024] 스포튜민 질산 질산 리튬 파이로필라이트

[0025] 일 실시예에서, 침출(예를 들어, 분해) 공정 조건은 침출 공정의 압력 및 온도를 증가시켜 리튬 유가물들의 침출 및 이들의 질산 리튬으로의 전환을 촉진시키는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 규산염 광물 및 질산은 상승된 온도(예를 들어, 170°C) 및 상승 된 압력(예를 들어, 15Bar 압력)에서 함께 반응할 수 있다(예: 오토클레이브(autoclave)와 같은 분해 반응기에서 수행된다). 예를 들어, 이러한 반응기에서 170°C 이하의 온도에서 소성된 (β) 스포듀민의 샘플에서 리튬의 95%를 가압하에 추출할 수 있다.

[0026] 다른 실시예에서, 규산염 광물 및 질산은 상승된 온도(예를 들어, 100°C 내지 120°C)에서 대기압에서 함께 반응 할 수 있다. 이러한 반응은 또한 분해 반응기에서 일어날 수 있지만, 이러한 경우, 압력 용기는 아니다.

[0027] 다른 실시예에서, 분해 공정 조건은, 규산염 광물로부터 리튬의 최대 추출을 보장하기 위해, 규산염 광물을 화학량론적인 과량의 질산과 반응시키는 단계를 포함할 수 있다. 분해에 허용되는 시간 및 질산의 농도는, 리튬이 풍부한 규산염 광물에 존재하는(전술한 알루미늄, 철, 다른 천이 및 알칼리토 금속(칼슘 및 마그네슘), 및 인산 이온을 포함하는) 불순물 금속 및 음이온의 추출을 최소화하면서, 규산염 광물로부터 리튬 유가물의 추출을 최대화하는 것을 지원하기 위해 개별적으로 조절될 수 있다.

[0028] 일 실시예에서, 과량의 질산(액체 형태인 경우)과 분해 공정 이후에 남아있는 물은 건조 단계에서 중류 제거될 수 있다. 건조 단계는 또한 별도의 혼합 용기/단계에서 개시될 수 있는 분해 공정의 연속을 나타낼 수 있다.

[0029] 건조 단계는 중공형 스크류 컨베이어(예: Therma-Flite Holo-Screu™, Bepex ThermascREW™ 또는 Metso Holo-Flite™)를 사용할 수 있다. 분해 공정을 위한 중공 스크류 반응기를 사용하는 이점은 용융 염, 바람직하게는 알칼리 금속(리튬, 나트륨 및 칼륨) 질산염의 혼합물, 및 일부 알칼리 금속 아질산염을 포함할 수 있는 혼합물은, 이들이 용융 또는 액체 상태로 유지되는 온도에서, 중공 플라이트(flates)를 통해 (혼합물의 조성에 따라) 순환될 수 있다는 것이다. 이러한 온도는 100°C내지 500°C까지의 범위(혼합물 구성에 따라 다름)일 수 있다. 중요한 것은, 이러한 열 전달염의 혼합물은, 하기에서 서술하는 바와 같이, 이러한 공정 전체의 부산물일 수 있다. 이러한 열 전달염의 혼합물은, 특히, 열 에너지 저장 및 전달을 위한 매체, 그 중에서도, 집중 태양력(CSP)플랜트에서의 사용이 요구 될 수 있다.

[0030] 일 실시예에서, 건조 단계에서 사용되는 반응기(들)는 완전히 밀폐될 수 있고 질소 및 질산 증기의 산화물의 방출을 방지하기 위해 (대기압에 대한) 약간의 음압 하에서 작동될 수 있다.

[0031] 다른 실시예에서, 건조 단계에서 사용되는 반응기(들)는, 예를 들어, 10바 내지 15 바의 고압에서 작동될 수 있다. 이는 상류(이전) 분해 공정이 수행되었을 수도 있는 압력과 일치할 수 있다.

- [0032] 아래에 서술된 바와 같이, 건조 단계에서의 질산 및 수증기와 NO_x 가스는 내부적으로 순환될 수 있으며, 이들의 잉여분은 질산 재생에 사용하기 위해 수집될 수 있다. 이와 관련하여, 일 실시예에서, 질산 용액은 전용 질산 생산 공장에서 생산될 수 있으며, 이러한 공장에서의 산은 (추가적인 소성된 스포듀민 또는 다른 리튬이 풍부한 무기 규산염을 분해하기 위한) 침출 공정에서 재사용될 수 있다.
- [0033] 전술한 바와 같이, 처리되어 침출될 준비가 된 규산염 광물의 리튬 유가물은 수증기(전구체) 형태의 질산을 NO_x , 산소(예: 공기 중) 및 수증기와 함께 사용하여 효율적으로 질산염으로 전환될 수 있다. 따라서, 일 실시예에서, 분해 공정 조건은 그러한 기체-고체상 조건을 선호하도록 제어될 수 있다. 이러한 실시예에서, 분해 반응기 내의 압력은 대략 대기압으로 설정될 수 있지만, 규산염 광물과 접촉하는 모든 반응물은 기체상 또는 증기상(예: 170°C 내지 200°C)에 있도록, 온도는 임의의 액체상(질산, 물)의 비등점 이상의 수준으로 설정될 수 있다.
- [0034] 일 실시예에서, 후술하는 바와 같이, 그러한 전구체 가스의 공급원은 질산 리튬 결정이 열적으로 리튬 산화물(고체), 질소 산화물(NO_x), 및 산소(모두 가스)로 분해되는 반응기인 공정의 후속 반응기를 포함할 수 있다. 이러한 실시예에서, 이를 가스의 일부 또는 전부는 질산 플랜트를 우회하여 분해 반응기로 직접 통과될 수 있다.
- [0035] 이러한 경우의 분해 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다:
- [0036] $2\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 1.5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{LiNO}_3 + 2\text{LiAlSi}_2\text{O}_5(\text{OH})$ 1a)
- [0037] 대기압 또는 고압에서 작동되고, (일부 알칼리 금속 아질산염을 포함하는) 알칼리 금속 질산염의 혼합물을 중공 컨베이어 바닥을 통해 순환시킬 수 있는 능력을 갖는, 전술한 중공 플라이트 스크류 컨베이어 형태의 분해 반응기는 분해 공정의 전술한 다양한 실시예들을 가능하게 할 수 있다.
- [0038] 일 실시예에서, 예를 들어, 400°C의 온도에서, 광물 소성 단계로부터의 부분적으로 냉각된 고체는 중공 플라이트 반응기의 입구로 직접 전달될 수 있다. 일단, 전술한 바와 같이 대기압 또는 상승된 압력에서 작동될 수 있는, 이러한 반응기에서, 액체로서의 질산, 및/또는 수증기, 질소 산화물(NO_x), 산소, 및 수증기(특히 질산 리튬 분해 공정의 부산물)와 일부 공기(추가 산소원)의 혼합물은 반응기 내의 고온의 규산염 광물 고체와 접촉할 수 있다. 그곳에서 그것들은 규산염 광물과 반응하여 후자의 리튬 유가물을 질산 리튬 및 아마도 일부 리튬 아질산염으로 전환시킬 수 있다. 이러한 반응은 발열 반응이기 때문에, 중공 플라이트를 통해 순환하는 용융 질산염/아질산염 혼합물은 분해 고체 질량의 온도를 일반적으로 200°C보다 낮은 온도로 유지하기 위해 잉여 반응열을 전달하기 위한 냉각 역할을 수행하는 것과 같다. 결과적으로, 순환하는 용융 염 혼합물은 가열될 것이다.
- [0039] 일 실시예에서, 용융 염 혼합물은 고온 소성(예를 들어, 소성기로부터의 활성화된 (β) 스포듀민 등)된 상태의 냉각 과정에서 약 400°C로 추가 가열될 수 있다. 분해 반응기에서의 고체(소성된 광물)의 총 체류 시간은 사용된 온도 및 압력 및 반응기의 설계에 따라 수 분 내지 수 시간 또는 짐지어 더 긴 범위일 수 있다.
- [0040] 일 실시예에서, 분해 공정의 실제적 결론에서, 질산 리시비안과 소성된 스포 듀민 사이의 추가 반응이 종료될 수 있다. 이러한 종료를 일으키기 위한 다수의 대안적인 공정/단계가 사용될 수 있으며, 이를 각각은, 본원에서술된 바와 같이, 전체 공정의 명백한 실시예를 나타낼 수 있다.
- [0041] 일 실시예에서, 주요 분해 반응의 종료는 중화만으로 달성될 수 있다. 분해 반응의 생성물에 물을 첨가함으로써, 수성 침출 용액(즉, 분해 반응기의 생성물을 슬러리화 하기 위해 사용되는 용액)이 제조되는 경우, 이러한 물은 강산성 수성 상, 즉 잔류 프리(미반응 잉여) 질산의 존재에 기인하여 강산성의 수성상이 된다. 이러한 실시예에서, 수성 침출 용액은 중성화 공정 동안 이러한 수성상의 pH가 중성 내지 약간 알칼리성을 유지할 수 있도록 적절한 알칼리를 함유할 수 있다. 이러한 실시예에서, 적합한 알칼리는 본 명세서에 기재된 바와 같이 전체 공정의 과정에서 생성되는 하나 이상의 알칼리 리튬 화합물(예를 들어, 하나 이상의 리튬 하이드록사이드 또는 리튬 카보네이트: 각각 LiOH 및 Li_2CO_3)일 수 있다.
- [0042] 수산화 리튬에 의한 잔여 산도의 선제 중화의 유리한 결과는 자유 과잉 질산의 더 많은 질산 리튬으로의 전환뿐만 아니라 알루미늄, 철, 및 기타 전이 금속 및 알칼리토금속의 질산염의 불용성 산화물 또는 수산화물 형태로의 전환을 포함할 수 있다.
- [0043] 본 발명자는, 놀랍게도, 예를 들어, 수산화물이 수성상에서 이러한 pH 중성 내지 약알칼리성 조건을 유지하기 위한 알칼리로서 사용되는 경우, 용액에 들어간, (불용성 산화물 또는 수산화물로서) 침전된, 알루미늄 및 전이 금속 유가물 뿐만 아니라 용액에 들어간 마그네슘 유가물은 또한 불용성 수산화 마그네슘으로 침전된다는 것을

발견하였다. 일 실시예에서, 또한, 수성상에 존재하는 칼슘 유가물은, 탄산 리튬과 같은 알칼리 금속 탄산염의 적절한 양의 첨가에 의해, 불용성 탄산 칼슘(방해석 또는 아라고나이트)으로서 침전될 수 있다. 유리하게는, 첨가된 리튬 양이온은 또한 더 많은 질산 리튬을 형성할 수 있다.

[0044] 중화 반응을 수행하기에 적합한 장비는 단순히 덮개가 있는 탱크(단지 하나 일 수도 있고, 직렬로 작동되는 두 개 이상의 탱크가 있을 수도 있다)를 포함할 수 있다. 각 탱크에는 교반기 및/또는 다른 수단(예: 에어 스프레이 시스템(air-sparging system)으로서 불용성 고체를 혼탁 상태로 유지시킨다)이 설치될 수 있다. 연장된 혼합 시간(예: 수 시간)이 필요할 수 있다. 이는, 첫째, 생성된 수산화 알루미늄 입자가(겔형이 아닌) 분리되고 결정질이며 유리한 침강, 여과, 및 세척 특성을 갖도록, 반응이 천천히 일어나기 때문이다(예: 여기서 알루미늄의 질산염은 수산화 알루미늄을 형성하도록 가수 분해된다). 이는 전형적인 고체-액체 분리 장비 및 시스템에서 이러한 입자를 처리 및 제거할 수 있게 한다.

[0045] 일 실시예에서, 공기는 중화 탱크를 통과하는 슬러리를 통해 제어된 방식으로 산포되고 분산될 수 있다. 공기 중의 산소는 분해 과정에서 생성된 아질산염 이온을 질산염 이온으로 전환(산화)할 수 있으며, 이는 질산 리튬의 추가 정화를 위한 하류 공정을 용이하게 한다.

[0046] 일 실시예에서, (분해가 액체 형태로 분해 반응기에 공급된 질산으로 수행되는 경우), 수산화 리튬 및 임의로 탄산 리튬과 같은 알칼리성 중간체를 사용하여 모든 잔류 질산을 중화시키는 것에 단독으로 의존하는 대신에, 침출 공정은 실질적으로 종결될 수 있고, 과량의 질산은 비 화학적 수단에 의해 회수될 수 있다. 이러한 실시예에서, 분해 공정의 생성물은, 분해 반응기를 떠나는 여전히 실질적으로 고체 질량이지만, 알칼리성 수용액으로 이를 슬러리화 하려는 임의의 시도 이전에, 휘발 물질을 종류 제거하기 위해 먼저 가열될 수 있으며, 질산의 물과 함께 존재한다.

[0047] 이러한 실시예에서, 분해 반응기로부터 건조된 고체 냉어리는 200°C에 가까운 온도로, 즉, 알루미늄, 철, 및 기타 전이 금속 질산염을 그들의 각각의 불용성 산화물 또는 수산화물로 분해하기에 충분한 온도로, 추가로 가열될 수 있다. 이러한 가열은 추가로 질소 산화물(NO_x)과 산소를 방출할 수 있으며, 질소 산화물과 산소는 포획되고 이송되어 건조 단계에서 생성된 질산 증기와 수증기와 합류할 수 있다.

[0048] 이러한 실시예에서, 이러한 가열은 분해 반응기의 하류 영역에서 수행될 수 있으며, 생성된 증기는 분해 반응기의 상류 영역으로 직접 재순환된다. 이는 분해 반응기로 공급되는 소성된 규산염 광물질 (또는 분해 반응기에 공급되는 질산)과 혼합되어야 할 질산의 양을 감소시킬 수 있으며, 이러한 증기는 (액체 또는 증기 형태이든) 질산이 하는 것과 동일한 방식으로 기능할 수 있다. 즉, 이러한 재활용 된 증기는 규산염 광물의 리튬 유가물을 가용성 질산염(예: 일부 아질산염)으로 전환 할 수 있다. 이러한 실시예에서, 알루미늄 및 천이 금속 질산염의 분해로부터 잔류하는 질산 및 질소 산화물의 대부분은 끓여서 제거되고, 고체를 슬러리화 하기 위해 사용된 수용액이, 예를 들어, 수산화 리튬 및/또는 탄산 리튬(예: 재활용된 다운스트림 생성물의 비율)에 의해 알칼리성으로 될 수 있도록, 잔류 고체가 여전히 충분한 산-형성 물질을 함유할 수 있음이 관찰된다. 그러나, 잉여 산-형성 휘발성 물질이 열처리에 의해 제거되는 정도까지, 이러한 목적을 위해 재순환될 필요가 있는 수산화 리튬 및/또는 탄산염의 양은 감소될 수 있으며, 따라서, 후속 공정 단계로 통과하는 추가 양의 질산 리튬이 감소될 수 있다.

[0049] 이러한 실시예에서, 분해 공정(즉, 용해 가능한 질산염)으로부터 고체에 존재할 수 있는 알루미늄 이온, 철, 및 전이 금속 이온, 및 마그네슘, 및 칼슘 이온을 불용성 생성물(수산화물 및 탄산염)로 전환시킴으로써, 이러한 불용성 생성물은 단순히 침출 단계 후에 남은 잔류 고형 물질에 첨가된다. 따라서, 이들 물질은 다른 불용성 물질과 함께 수성상으로부터 용이하게 분리될 수 있다. 대조적으로, 리튬 유가물은 후속 단계에서(예를 들어, 알칼리성) 수용액으로 용이하게 추출될 수 있도록 가용성 형태로 남아있을 수 있다.

[0050] 따라서, 다른 실시 예(기술되어 요약된 것들을 포함하지만 반드시 이에 한정되는 것은 아님)에서, 하소된 규산염 물질은 질산, 산소, 수증기 및 질소의 산화물과 완전히 증기 상으로 반응할 수 있지만, 특정 조건 및 상황에서 다른 종료 옵션을 적절하게 사용할 수 있다.

[0051] 다양한 공정의 실시예에서, 잉여 질산 및 수증기는, 질소 산화물 및 알루미늄, 철 및 기타 전이 금속의 질산염 분해로부터의 일부 산소와 함께, 질산 재생에 사용하기 위해 수집될 수 있다(예를 들어, 질산 용액은 전용 질산 생산 설비에서 제조될 수 있으며, 이 산은 이후 공정에서 재사용될 수 있다).

[0052] 다양한 공정의 실시예에서, 전술한 단계의 생성물은 질산 리튬의 고온, 농축 수용액일 수 있다. 또한, 이러한 용액은 소량의 알칼리 금속 나트륨 및 칼륨의 질산염을 함유할 수 있다. 이러한 용액은 포함된 리튬 유가물을

수산화 리튬, 탄산 리튬, 및 리튬 금속을 포함하는 원하는 화학 물질로 전환하는 과정에서 추가로 가공될 수 있다. 2개의 다른 실시예가 이용될 수 있다.

[0053] 그러한 제1 실시예에서, 질산 리튬의 전체 농축 용액은 연속적으로 약 750°C 정도의 온도로 순차적으로 가열될 수 있다. 플랜트 및 장비의 단일 항목 또는 일련의 설비 항목이 이러한 가열을 달성하는 데 사용되는지 여부에 관계없이, 질산 리튬 용액은 세 가지 변경 사항을 거친다. 첫번째로, 질산 리튬 용액은 물이 증류되어 건조될 때까지 증발한다. 둘째로, 260°C 보다 높게 가열되면, 질산 리튬의 고체 결정체가 녹아 이동성 액체가 된다. 셋째로, 이러한 액체를 600°C 보다 높게 가열하면, 질산 리튬은 질소 산화물(NO_x)과 일부 산소의 방출로 리튬 산화물(리티아, Lithia)로 분해된다.

[0054] 가열의 제1 및 제2 단계(즉, 260°C 보다 높은 온도 및 일반적으로 약 400 °C까지)는 상업적으로 사용 가능한 범위의 장비(예: 보온된 덮개가 있는 탱크 또는 일련의 장비) 내에서 수행될 수 있다. 보온된 덮개가 있는 탱크 또는 일련의 장비에는 고체를 혼탁 상태로 유지하는 교반기가 장착되어 있다. 이러한 탱크는 함께 약 400°C로 조절된 온도에서 용융된 리튬 질산염의 실질적인 체류(예: 적어도 1 시간의 체류 시간)를 유지할 수 있다. 탱크의 내용물은 자켓에 의해 연속적으로 가열되거나(예: 전용 펌프 및 상호 연결 배관과 같은) 순환되는 파이프에 의해 알칼리 금속의 질산염 및 아질산염을 포함하는 용융염 혼합물인 리튬, 나트륨, 및 칼륨을 포함하며, 이는 후술하는 바와 같이 질산 리튬 정화 공정의 부산물이 될 수 있다. 용융염 혼합물은, 차례로 규산염 광물 소성로에서 나오는 고온의 연소 가스, 질산 리튬 로스터로부터의 다른 고온 연소 가스, 질산 리튬 로스터로부터 나오는 고온 공정 가스로부터의 고온 연소 가스를 통해, (동일한 순환 펌프 및 추가 상호 연결 배관을 통해) 이를 순환시킴으로써 순차적으로 가열될 수 있고, 실시 예에 따라서는 분해 반응기를 통해 가열된다. 가열하는 단계에서, 공급물에 함유된 잔류 수분은 수증기(이전 및 후속 가열 단계로부터의 수증기 및 다른 휘발성 물질과 함유하도록 지시될 수 있음)로서 플래시될 수 있다. 임의의 불용성 고체은 탱크(들)와 함께 구성된 교반기(공기 분사 시스템일 수 있음)에 의해 혼탁 상태로 유지될 수 있다.

[0055] 그러한 제2 실시예에서, 공정은 제1 결정화 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 단계에서, 침출로부터의 질산 리튬의 농축된 용액(및 임의의 부가적인 하류 정제)은 더욱 농축된 다음 결정화되어 더 높은 순도의 결정성 질산 리튬 LiNO_3 를 형성할 수 있다. 제1 결정화 단계는 증발기/결정기를 사용할 수 있다.

[0056] 생성된 제1 단계 결정화에서 결정화된 LiNO_3 (종종 "퍼스트 스트라이크 (First Strike)"로서, 결정화에 익숙한 사람들에 의해 언급됨)는 전형적으로 슬러리 형태이고, 고체 리튬 질산염 결정은 원심 분리에 의해 수성상으로부터 분리될 수 있다. 이후에, 결정질 LiNO_3 로부터 분리된 용액은 질산 리튬 결정의 "세컨드 스트라이크(Second Strike)"로서 얻어질 수 있는 제2 결정화 단계로 전달될 수 있다.

[0057] 세컨드 스트라이크 결정화로부터 생성된 결정이 많은 슬러리는, 본질적으로, 주 리튬 질산염 결정 분리 원심 분리기의 복제품일 수 있는 전용 여과형 원심 분리기로 전달될 수 있다. 이러한 제2 원심 분리기는, 교반된 저장탱크에서 세컨드 스트라이크 결정화기로부터 생성된, 결정이 많은 슬러리를 유지하는 것과 같이, 간헐적으로 작동될 수 있다. 그들의 순도에 따라, 분리된 결정의 질량은 주 질산 리튬 결정 생성물을 결합되도록 재결정될 수 있다. 그러나, 충분히 순수한 경우, 세컨드 스트라이크 결정으로부터의 질산 리튬은 단순히 주(퍼스트 스트라이크) 결정기의 생성물과 결합할 수 있다. 한 실시예에서, 제3 결정화 단계가 더 제공될 수 있으며, 세컨드 스트라이크 결정화 단계의 공정이 반복될 수 있다. 다양한 실시예에서, 순차적으로 작동하는 결정화 단계의 배수를 포함하는 결정화 시스템이 사용될 수 있다.

[0058] 이제 나트륨과 칼륨 유가물이 상대적으로 풍부한, 세컨드 스트라이크 결정 슬러리 (또는 써드(third) 스트라이크 결정 슬러리)의 원심 분리로부터 회수된 액체는, 적절한 양의 가용성 탄산염으로 처리될 수 있다. 하나의 실시예에서, 적절한 양의 탄산나트륨 카보네이트(즉, 소다회) 및 칼륨 카보네이트의 혼합물이 사용될 수 있다. 당업자에게 공지된 바와 같이, 소다회(또는 탄산칼륨)는 리튬 유가물을 용해성 탄산 리튬으로 침전시켜 용액에 나트륨/칼륨 질산염을 더 남긴다.

[0059] 일 실시예에서, 세컨드 스트라이크 결정화기로부터의 농축액은, 온도 상승에 따라 수용액에서 덜 용해되는 탄산 리튬의 침전을 최대로하기 위해, 60°C보다 높은, 바람직하게는 80°C보다 높은 온도로 유지될 수 있다.

[0060] 리튬 유가물을 리튬 금속 뿐만 아니라 순수한 리튬 화학 물질(특히, 리튬 산화물, 리튬 수산화물, 및 탄산 리튬)로 전환시키기 위해, 공정 단계들의 부가적인 실시예들이 본 발명의 상세한 설명에서 추가로, 비 제한적으

로는, 이후에 서술될 것이다.

[0061] 또한, 리튬 함유 규산염 광물로부터 리튬을 회수하기 위한 시스템이 개시된다. 본 시스템은 규산염 광물 및 질산의 혼합물이 규산염 광물 내의 리튬 유가물이 질산 리튬과 같은 규산염 광물로부터 침출되는 조건하에 놓이는 침출 반응기를 포함한다.

[0062] 상기 시스템은, 전술한 바와 같이, 이하 더 상세하게 후술하는 바와 같이, 다양한 처리 장치를 더 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0063] 공정 및 시스템의 실시예는 이하의 도면을 참조하여 서술될 것이며, 단지 예시적인 것이다.

도 1은 리튬-함유 규산염 광물로부터 리튬 수산화물, 탄산 리튬, 및 리튬 금속으로서 리튬을 회수하는 공정 및 시스템의 개념도이다.

도 2는 포함될 수 있는 주요 유닛 동작을 나타내는, 일반화된 공정의 블록도이다.

도 3a 및 도 3b는 공정 및 시스템의 보다 구체적인 실시예를 도시하는 개략적인 흐름도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0064] 이하의 상세한 설명에서, 상세한 설명의 일부를 형성하는 첨부된 도면을 참조한다. 도면에 도시되고 청구 범위에 정의된 상세한 설명에 서술된 예시적인 실시 예는 제한적이 아니다. 다른 실시예들이 이용될 수 있으며 제시된 주제의 취지 또는 범위를 벗어나지 않고 다른 변경이 이루어질 수 있다. 본 명세서에서 일반적으로 서술되고 도면들에 도시된 바와 같은 본 개시의 양상들이 본 명세서에서 모두 고려되는 다양한 상이한 구성들로 배열, 대체, 결합, 분리, 및 설계될 수 있음을 쉽게 이해할 것이다.

[0065] 다음의 서술은 재사용 가능한 질산 침출 방법을 이용하여 리튬-함유 규산염(스포듀민 또는 다른 리튬이 풍부한 금속 규산염 광석) 광물로부터 리튬 산화물(lithia)을 제조하는 방법 및 시스템의 일 실시예를 개시한다. 중요한 리튬 중간체로부터, 수산화 리튬, 탄산 리튬, 및 리튬 금속이 다양한 비율로 생성될 수 있다. 또한, 공정 및 시스템은 전체 공정의 다른 곳에서 생성된 연도가스(flu gas)로부터 이산화탄소를 포집할 수 있다.

[0066] 도 1은 리튬 함유 규산염 광물로부터 리튬 수산화물, 탄산 리튬, 및 리튬 금속에서 리튬을 회수하는 공정 및 시스템의 간단한 블록도 형태로 나타낸 개념도이다. 총 공정은 다음과 같이 최대 6개의 '블록'으로 분할될 수 있다.

[0067] 1. 질산에서 스포듀민의 분해 및 순수 질산 리튬의 생산하는 단계;

[0068] 2. 질산 리튬을 산화 리튬 및 질소 산화물로 분해하는 단계;

[0069] 3. 질산 리튬의 분해 및 기타 단위 공정에서 질소 산화물(NO_x)이 풍부한 배출 가스를 회수하고 이를 단계 1에서 재사용하기 위해 질산으로 전환하는 단계;

[0070] 4. 리튬 산화물을 수산화 리튬으로 전환하는 단계;

[0071] 5. 리튬 산화물 및/또는 수산화물을 리튬 카보네이트로 전환하는 단계;

[0072] 6. 리튬 산화물을 리튬 금속으로 전환하는 단계.

[0073] 다음은 6개의 블록 각각에 요약된 결과를 달성하는 데 필요한 작업을 수행하는 특정 방법의 범위를 설정한다.

[0074] 1. 질산에서 스포듀민의 분해 및 순수 질산 리튬을 생산하는 단계.

[0075] 이러한 블록은 다음 단위 작업을 포함한다.

[0076] i. 스포듀민 및 기타 하드록 형태의 경우에서, 일반적으로 하소 (calcination)를 포함하는 리튬 함유 광물 농축액의 전처리(일반적으로 발산 (decrepitation)이라 함). 이는 상 변화를 일으키는 데 필요한 온도로 광물을 가열하는 것을 포함한다. 즉, 고밀도(비중 약 3.2) 불침투성 (그러므로 매우 불활성 인) 천연 광물(예: α 스포듀민)의, 보다 개방적이고, 부서지기 쉬운 침투성 상(예: β 스포듀민, 비중 2.4)으로의 전환을 포함한다. 필요한 일반적인 온도는 대략 1,000°C이다.

- [0077] i.i. 부분 냉각 및 하소된 광물(예: β 스포듀민)의 잠재적인 추가적인 감소.
- [0078] i.iii. 예를 들어, 리튬 유가물을 소성된, 예를 들어, 수용성 질산 리튬에 첨가된 β 스포듀민으로 변환하기 위한, 질산의 전구체인, 부분적으로 냉각된, 스포듀민과 질산 또는 (일 실시예에서의) 증기 및 가스의 반응(분해).
- [0079] iv. 분해 공정의 생성물에서 잉여 유리산(free acid)이 다른 물질을 침범하는 경향을 최소화하는 방식으로 분해 공정의 생성물을 슬러리화한다.
- [0080] v. 질산으로 변환된 다른 원소와 이온을 질산염으로 전환하고 불용성으로 침전시킴으로써, (필요에 따라 (iv)에서 얻은 질산 리튬이 풍부한 수성상의 순도를 고려하여,) 고체가 하소된 유가물과 함께 제거되어야 한다. 스포듀민은 (질산) 분해 과정에서 불용성으로 남는다. 이러한 공정에서, 존재하는 아질산염 이온은 슬러리를 통해 산소를 (바람직하게는 공기의 형태로) 살포시킴으로써 질산염 이온으로 산화될 수 있다.
- [0081] vi. 친숙한 고체-액체 분리 기술(예: 여과)에 의해, 용액 정제 단계에서 형성된 침전물을 포함하는, iv 및 v에서 수행된, 분해 공정의 불용성 잔류물로부터 용해 가능한 리튬이 풍부한 수성상을 분리하고 불용성-고체 잔류물(예: 필터 케이크)을 세척한다.
- [0082] vii. 순수 질산 리튬 제조: vi에서 용액을 건조시키기 위해 증발시켜 중간 정도의 순도를 가진 제품 또는 고순도 생성물을 얻기 위해, 질산 리튬을 증발시킨 다음 결정화하여 리튬 질산염 결정을 분리(예: 원심 분리)하고 질산 리튬 결정을 생성하는 공정을 (예를 들어, 다중 효과 결정 화기에서) 반복하여 알칼리 금속 질산염의 농축 용액을 남긴다(즉, 나트륨과 칼륨의 질산염과 함께 리튬의 용액을 남긴다).
- [0083] viii. 여과액/농축액을 알칼리 금속 탄산염(예: 탄산나트륨 또는 탄산 칼륨)으로 처리하고, 탄산 리튬 침전물을 여과 및 세척하여 잔류 원심 분리 여과액/농축액에 남아있는 리튬 유가물의 일부를 회수한다. 이러한 침전물은 판매될 수 있는 적절한 순도를 가질 수 있다. 잔류물, 리튬, 나트륨, 및 칼륨 질산염의 혼합물은 특히 용융염 에너지 저장 시스템을 사용하는 집중 태양광 발전소(CSP) 운영자에게 판매될 수 있다.
- [0084] i 내지 viii 작업들 각각은 전문 공급 업체로부터 상업적으로 이용 가능한 일련의 적합한 플랜트 및 설비를 사용하여 다양한 조건 하에서 수행될 수 있다. 가능한 많은 접근법이 다음에 개략적으로 서술되어 있다. 서술된 다른 접근법은 전부가 아니며, 다른 접근법, 즉, 주제에 대한 추가의 변형이 원하는 목적을 달성하기 위해 당업자에 의해 채택될 수 있다.
2. 리튬 산화물 및 질소 산화물에 대한 질산 리튬의 분해
- [0085] 용액으로부터 분리된 결정화된 고체 리튬 질산염은, 예를 들어, 질산 리튬의 고체 리튬 산화물(lithia, Li_2O)으로의 분해를 일으키는 온도, 즉, 600°C 보다 높은 온도로 가열됨으로써 열처리될 수 있다. 이러한 열분해 중에, 질소 산화물에 약간의 산소를 포함하는 가스/증기 스트림이 생성될 수 있다. 이러한 스트림은 질산 생산 공장으로 전달되어 공정에서 사용하기 위해 질산을 생산할 수 있다. 다른 실시예에서, 이러한 스트림의 일부 또는 전부는 직접 분해 반응기로 되돌려 보내질 수 있다. 이러한 상승된 온도에서의 분해 반응은 다음과 같이 표현될 수 있다.
- $$4\text{LiNO}_3 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + 4\text{NO} + 3\text{O}_2$$
- [0086] 질산 리튬 리디아(Lithia) 일산화 질소 산소
- [0087] 열처리는 로스터를 사용할 수 있으나, 로스터의 내용물(전자의 분해로 형성된 질산 리튬 및 산화 리튬)이 상당한 양의 수증기 또는 이산화탄소에 노출되지 않는 것이 중요하며, 양쪽 모두 산화 리튬과 반응하여 처음으로 수산화 리튬을 형성할 수 있고, 두 번째로, 분해 공정이 작동하는 고온에서, 탄산 리튬을 형성할 수 있다.
- [0088] 일 실시예에서, 로스터는 간접적으로 점화되는 회전식 가마(예: 재킷)일 수 있다. 이러한 관점에서, 회전식 가마를 통과할 때의 내용물은, 예를 들어, 공기 중의 천연 가스(고온의 연소 가스가 재킷을 통과함)에 의해 외부적으로 가열된다. 이러한 연소로 인한 열은 가마 벽을 통한 전도에 의해 가마를 통과하는 내용물을 가열한다.
- [0089] 일 실시예에서, 가마의 벽은 내열성 스테인레스 스틸, 예를 들어, Type 310 또는 기타 니켈이 풍부한 스테인리스 스틸 또는 주로 니켈인 합금(인코렐 제품군의 구성원 포함)으로 이루어질 수 있다. 이러한 실시예에서, 천연 가스, 연소를 위해 제공된 공기, 또는 연소 생성물, 주로 질소, 일부 산소, 이산화탄소, 및 수증기는 언제나 가마를 통과하는 질산 리튬 및 산화 리튬 성분과 접촉하지 않는다. 일 실시예에서, 고온의 연도 가스(flu gas)는

700°C를 초과할 가능성이 있는 온도에서 알칼리 금속 질산염(일부 아질산염을 추가)이 섞인 용융염이 통과하는 튜브를 통하여 적절한 대류 열 교환기를 통해 냉각된다. 이러한 방식으로, 배출 가스는 200 °C 이하로 냉각될 수 있다.

[0092] 강조되어야 할 이유는, 질산 리튬 공급물 중에 존재하는 모든 활성 질소가 질소 산화물 NO로 전환되는 것은 아니며, 아산화 질소 N₂O의 형성도 있을 수 있는 반면에, 일부는 질소 가스 N₂를 포함하는 비활성 형태의 질소로 전환될 수 있다는 것이다. 질소 산화물 대신에 이러한 두 가지 가스가 모두 생성되면 전체 시스템에서 활성 질소가 손실된다 (즉, 편리하게는, 질산으로 다시 전환될 수 있거나 심지어는 분해 공정에서 직접 사용될 수 있는 질소). 결과적으로, 활성 질소의 손실과 전체 과정의 다른 곳에서 발생할 수 있는 활성 질소의 다른 손실이 이루어질 수 있다.

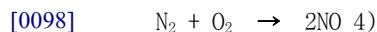
[0093] 이러한 과정은 이러한 손실이 이루어질 수 있는 두 가지 실시예를 상상한다.

[0094] 하나의 실시예에서, 적당량의 무수 암모니아가, Ostwald Process에 의한 질산 제조 기술 분야의 당업자에게 익숙한 장비를 사용하여, 백금-로듐 매트릭스 또는 메쉬와 같은 적합한 촉매의 존재하에 과량의 공기 중에서 소성될 수 있다. 이러한 적합한 촉매의 존재하에 공기 중에서 암모니아를 연소시키는 것은 다음 식에 따라 (질소 기체보다는) 질소 산화물을 추가로 생산할 수 있는 이점을 갖는다 :



[0095] 이러한 반응은 이산화탄소를 생성하지 않지만 수증기를 생성한다. 그러나, 요구되는 질소 보충양은 적을 것이고, 질산의 생산을 위해서는 약간의 수증기가 필요하기 때문에, 이러한 수증기는 가마를 통과할 수 있는 전체 가스의 수용 가능한 구성 성분이다. 이러한 반응의 연소 생성물은 분해 가마를 통과하는 고체과 직접 접촉할 수 있다.

[0096] 다른 실시예에서, 전기 가격이 낮은 곳에서 적합하다면, 활성 질소는 1세기 이전에 발명되어 Birkeland-Eyde 공정으로 알려진 공정을 이용하여 생성될 수 있고, 공기는 전기 아크를 통하여 2,000°C에 접근하거나 심지어는 2,000°C를 넘는 온도까지 가열될 수 있다. 이러한 온도에서, 공기 중의 일부 산소 및 질소는 다음 식에 따라 결합될 수 있다:



[0097] 반응이 가역적이기 때문에, 급속 가열 후 가스가 가능한 빨리 급속 냉각되는 것이 중요하다. 일 실시예에서, 전기 아크의 고온 가스는 훨씬 많은 냉각 공기와 로스터를 통해 순환하는 다른 가스 및 증기에 의해 (700°C를 초과함에도 불구하고) 즉시 냉각될 수 있다.

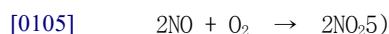
[0098] 양쪽 실시예 모두에서, 생성물 가스의 열 함량은 가마를 통과하는 원료 차지(charge)의 가열에 유용하고 직접 사용될 수 있고, 이에 따라, 질산 리튬의 분해가 매우 흡열적이라는 것에 주의하면서, 필수 열 에너지를 공급하는데 필요한 천연 가스의 일부를 절약할 수 있다.

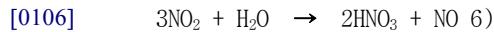
[0099] 3. 질소 산화물(NO_x)이 풍부하고 질산으로 전환되는 배출 가스의 회수.

[0100] 2의 양쪽의 실시예 모두에 있어서, 반응 2) 및 3), 또는 2) 및 4)의 오른편에 나타나는 질소 산화물의 일부 또는 전부는 분해 반응기로 직접 통과될 수 있다.

[0101] 가득차 있지 않은 경우, (일부 수증기 및 대기 산소와 함께) 질소 산화물만이 소성된 상태(예: 수용성 질산 리튬에 대한 스포듀민)에서 리튬 유가물을 전환 시키는데 효율적이지 않은 정도까지, 전체 과정에서 재활용될 때 필연적으로 발생하는 질산의 손실이 부분적으로 이루어지기까지, 질소 산화물은 질산 생산 플랜트로 보내질 수 있으며 추가 질산 생산에 기여할 수 있다. 여기서, 질산 리튬 분해 공정에 연료를 공급하기 위한 암모니아의 연소는 규산염 광물의 침출에 사용하기 위한 질산의 생산에 추가될 수 있으며 대기 산소 및 질소의 조합을 강제하기 위해 필요한 전기 에너지도 증가할 수 있음이 나타나 있다.

[0102] 일 실시예에서, 질산 플랜트는, 산화 질소를 보다 높은 질소 산화물을, 특히, 이산화질소로 전환시킨 후 이후의 반응이 일어나는 흡수 탑으로 이동하는, 전통적인 Ostwald Process 플랜트 또는 적어도 Ostwald Process 플랜트의 일부분을 취할 수 있다.





[0107] 반응 6)에서 생성된 NO는, 그 다음에 제1 반응에 따라 (공기로부터) 잉여 산소와 반응한다.

[0108] 이러한 지점에서, 전반적인 (총) 공정의 단일 산물은 순수한 리튬 산화물 (lithia)이고, 이는 관련된 주요 화학 물질인 질산을 구입할 필요가 없으며, 소량의 암모니아가 함유된 공기 중 촉매 연소 또는 산소와 질소를 혼합하는 공기의 전기 아크 가열에 의해, (폐쇄 공정에서 불가피한 것으로서의) 손실이 현장에서 이루어진다.

[0109] 도 1의 후속하는 블록, 즉 번호가 4, 5, 및 6 인 블록은 리튬 산화물을 상업적으로 가치있는 제품(리튬 수산화물, 탄산 리튬, 및 리튬 금속)으로 전환시키기 위한 전체 공정의 단계를 나타낸다. 그러나, 리튬 할로겐화물(불화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물)을 비롯한 많은 다른 가치있는 리튬 화학 물질도 당업자에게 익숙한 방식으로 산화 리튬으로 제조될 수 있음을 이해해야 한다.

4. 리튬 산화물의 수산화 리튬으로의 전환.

[0111] 리티아(lithia)를 수산화 리튬으로 전환시키기 위해, 상기 공정은 비화작용(slacking) 단계를 더 포함할 수 있다. 이러한 단계에서, 블록 단계 2에서 생성된 산화 리튬(Li_2O)에, 일반적으로 순수한 물(예: 중류수 또는 탈염수)이 제어된 양으로 첨가할 수 있다. 첨가된 양은 Li_2O 를 수산화 리튬(LiOH)으로 전환시키고, 모든 LiOH 가 용액에 용해되도록 하기에 충분할 수 있다.

[0112] 이러한 실시예에서, 비화작용 단계로부터의 결과 용액(즉, 거의 포화된 용액에서 LiOH 를 포함)은 결정화 단계를 거칠 수 있다. 이러한 단계에서, 수산화 리튬의 용액은 열 증발에 의해 농축되고 결정화되어 순수한 결정성 수산화 리튬일 수화물($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)을 형성할 수 있다. 이것은 공정의 한 생성물을 형성할 수 있다.

[0113] 일 실시예에서, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 의 결정은 원심 분리와 같은 용액으로부터 분리될 수 있다. 분리된 결정화된 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 는 필요에 따라 추가로 가공될 수 있다. 이러한 추가 공정은 (a)결정을 건조시키고 임의로 이들을 특정 입자 크기로 분쇄하는 단계를 포함할 수 있다. 추가 공정은, 또한, (b)건조된 결정을 감압 조건하에 180°C 이상의 온도로 추가로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 이것은 결정수(water of crystallization)를 몰아내어 그 공정의 무수 수산화 리튬 생성물을 생성할 수 있다. 중류되어 증발된 수증기는 수집되고 응축되어 총 공정의 다른 데에서 사용할 수 있는 추가적인 순수 공정 용수를 생성할 수 있다.

[0114] 일 실시예에서, 수산화 리튬 일 수화물의 농도 및 결정화를 위한 가열 매질, 및 (필요한 경우) 결정화된 수산화 리튬 일 수화물의 결정수의 탈수 및 제거는, 전술되고 후술될, 용융된 리튬 및 다른 알칼리 금속 질산염일 수 있다.

[0115] 일 실시예에서, 규산염 광물과 질산의 반응을 종료시키는데 사용하기 위해, 용액이 제1 비율이 블록 단계 1로 재순환될 수 있도록, (즉, 분해 단계에서 소비되지 않은 잔류 질산을 중화시키도록,) 결정성 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 로부터 분리된 수산화 리튬 용액은 분리될 수 있다. 지금까지 서술한 바와 같이, 이는 규산염 광물과 질산의 반응을 종료시킨다. 이러한 재순환은, 분해 반응기의 생성물에 함유된 과량의 질산을 직접 중화시키거나, 대부분의 휘발성 물질(질산 및 물 포함)을 증발되는 지점까지 가열하는 예비 가열 단계가 있었는지 여부에 의존한다. 전술한 바와 같이, 재활용된 수산화 리튬의 양은, 이러한 중화 단계 이전에 상당량의 유리 질산이 증류 제거되는 경우, 실질적으로 더 적을 수 있다.

5. 리튬 산화물/수산화물을 탄산 리튬으로 전환.

[0117] 리튬 산화물/수산화물을 탄산 리튬으로 전환시키면, 제2 부분은 분리된 수산화 리튬 용액으로부터 분리되어 이 산화탄소와 반응할 수 있다. 일 실시예에서, 이러한 수산화 리튬 용액의 제2 부분은 블록 단계 1에서 생성되는 연도 가스로부터 이산화탄소를 제거하는 데에 사용될 수 있다(즉, 리튬 함유 규산염 광물의 전처리(예: 하소) 동안, 그리고 광물을 질산과 접촉시키기 전에 수행된다). 부가적으로 또는 대안적으로, 수산화 리튬 용액의 제2 번째 부분은 질산 리튬의 분해에 사용되는 천연가스 연소 간접 가마의 연도 가스에서 이산화탄소를 제거하는 데 사용될 수 있다.

[0118] 이러한 실시예에서, 수산화 리튬 용액을 사용하여 연도 가스로부터 이산화탄소를 제거하면 탄산 리튬이 풍부한 스트림이 생성될 수 있다. 이러한 비율은 고체 형태의, 특히 미결정의 탄산 리튬일 수 있다. 고체 탄산 리튬은 전체 공정의 탄산 리튬 생성물로서 스트림으로부터 분리될 수 있다. 예를 들어, 고체 형태의 탄산 리튬은 분류될 수 있고 거친 입자는 (예를 들어, 하이드로 싸이클론을 사용하여) 농축된 다음에 (예를 들어, 솔리드 보울

디캔터(solid bowl decanter) 타입의 원심 분리기 또는 회전 진공-드럼 필터 또는 수평 벨트 진공 필터를 사용하여) 분리될 수 있다. 분류되고 분리된 고체 탄산 리튬의 보다 거친 부분은, 세척 및 건조 후에, 총 공정의 원하는 탄산 리튬 생성물을 형성할 수 있다. 더 미세한 입자는 연도 가스 등으로부터의 이산화탄소의 세정에 재사용되기 위해 재순환될 수 있다.

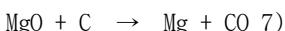
[0119] 따라서, 본원에 개시된 바와 같은 총 공정은 또한 수산화 리튬-탄산 리튬 시스템을 사용한다. 수산화 리튬은 물에 알맞게 용해되며 이산화탄소에 대한 친화성이 강하다. 수산화 리튬은 이산화탄소와 반응하여 탄산 리튬을 형성할 수 있다. 한편으로, 탄산 리튬은 물에 거의 용해되지 않는다. 따라서, 수산화 리튬의 상대적으로 농축된 용액이 이산화탄소를 함유하는 가스 스트림과 접촉하게 될 경우, 형성된 리튬 탄산염이 지배적인 조건 하에서 용해도를 초과하면 용액으로부터 결정으로서 침전될 것이다. 이러한 반응이 일어날 수 있는 조건은 준 안정 염리튬 중탄산염이 형성될 수 있는 온도 이상, 즉 60°C 이상의 용액 온도를 포함한다. 따라서, 연도 가스 세정기는, 천형적으로, 이러한 용액 온도보다 높은 온도에서 작동한다.

6. 리튬 산화물의 리튬 금속으로의 전환.

[0120] 유리하고 유일하게 공정에서 직접 생산되는 산화 리튬은 탄소 열 환원 공정과 같은 방식으로 편리하게 리튬 금속으로 전환될 수 있다. 본 발명자는, 카본 열처리(carbothermal) 환원에 의해 마그네슘 산화물로부터 마그네슘 금속을 제조하기 위해 개발된 장비 및 시스템이 리튬 금속의 제조에 적용될 수 있다는 것을 현저하게 인식했다. 이는, 그 자체로, 약 450°C의 온도에서 고도로 정제된, 무수의 리튬 및 칼륨 염화물의 용융 혼합물의 전기 분해에 의거하여, 리튬 금속 생산을 위한 기존의 방법이 매우 복잡하고 비싸기 때문에 중요하고 잠재적으로 매우 가치있는 혁신이다. 이러한 기존의 방법(즉, 고순도, 무수 염화 리튬)에 대한 주요 공급물의 생산은 또한 복잡한 공정을 수반한다.

[0121] 카본 열처리 공정(예를 들어, 티타늄 금속 생산에서 Kroll 공정 (마그네슘 금속을 환원제로 사용))은 철과 강철 뿐만 아니라 망간, 폐로 실리콘, 순수 실리콘 및 (간접적으로) 마그네슘 금속과 같은 많은 중요한 금속의 생산을 위한 기초이다.

[0122] 상기와 같이, 본 발명자는, 직접적인 카본 열 공정에 의한 마그네슘 금속 생산을 위해 원래 개발된 기술을 적용함으로써, 리튬 산화물이 리튬 금속으로 직접 환원될 수 있다는 것을 현저하게 인식했다. 이러한 일례는 미국 특허 제9,090,954 호에 개시되어 있다. US9,090,954는 공정을 개시한다. 마그네슘 산화물과 탄소의 혼합물(예: 흑연, 석유 코크스 또는 석탄에서 파생된 코크스)은 연탄으로 형성되며, 연탄은 (유도 또는 전기 아크 가열을 사용할 수 있는) 연소로에서 전기로 2,000°C에 도달할 수 있는 온도로 가열된다. 이는, 아래의 수식에 따라, 산화 마그네슘이 마그네슘 금속으로 환원되고 탄소가 일산화탄소로 산화되는 가역 반응을 개시한다.



[0123] 반작용(오른쪽에서 왼쪽으로 진행)을 방지하기 위해, 뜨거운 증기 (마그네슘 증기 및 일산화탄소)는 수렴-발산 노즐을 통해 초음속으로 팽창됨으로써 급격히 냉각되며, 이에 따라, 냉각의 반응은 가스의 팽창에 의해 급격히 이루어져 역반응이 현저하게 발생하지 않게 된다. 미국 특허 제9,090,954호에 기술된 공정은 노즐이 충분히 고온인 것을 보장하기 위한 설비를 규정하여, 노즐의 성능 저하 및 막힘의 위험이 있는 어떤 불순물도 그 노출된 표면에 응축되어 부착될 수 없다.

[0124] [0125] 순수한 리튬 산화물(본질적으로 전체 공정에서 생산됨)과 본질적으로 무기 물질이 없는 탄소 형태(예를 들어, 특정 등급의 석유 코크스 또는 자연적으로 낮은 재 수준을 갖는 석탄으로 제조된 코크스 또는 화학적으로 제거된 재 성분을 함유한 석탄(초 청정 석탄))에만 의지함으로써, 현재의 방법은, 예를 들어, 미국 특허 제4,147,534호 및 미국 특허 제4,200,264호에 기재된 것을 포함하여 호리(Hori)의 절차와 같은 초기 기술에 의지할 수 있다. 이러한 공정은 미국 특허 제9,090,954호와 유사한 장치를 포함하나, 노즐이 충분히 가열된 상태를 유지하는 특징이 없다.

[0126] 그러나, 미국 특허 제4,147,534호 및 미국 특허 제4,200,264호의 수단에 의한 리튬 금속의 카본 열처리 생성물의 경우, 발명자는, 노즐을 통과하는 응축 가능한 광물 물질이 불충분하고 노출된 표면에 응축 및 부착되기 쉽기 때문에, 노즐 성능의 저하 위험이 최소화되어야 한다는 것을 인식하였다. 편리하게, 리튬 금속은 노즐 출구에서의 조건을 포함하여 확장된 온도 범위에서 액체 형태로 유지된다. 이는 일산화탄소 가스의 전류로부터 리튬 금속의 신속한 분리를 용이하게 한다. 일 실시예에서, 이러한 빠른 분리는 하나 이상의 사이클론 분리기를 사용함으로써 발생할 수 있다. 일 실시예에서, 직접적인 카본 열처리 공정에 의해 생성된 일산화탄소 가스는 리튬 함유 규산염 광물의 소성에 사용되는 천연 가스의 부분적인 대체물을 포함하여 연료로 사용될 수 있다(즉, 블록

스테이지 1에서).

[0128] 본 명세서에 개시된 공정 및 시스템은 도 2, 도 3a, 및 도 3b를 참조하여 더 구체적이지만, 제한적이지는 않게, 상세하게 서술될 것이다. 그러나, 요약 섹션에서 서술된 바와 같이, 공정의 개별 유닛 동작은 요약 섹션에서 탐구되는 대안적인 실시예를 채택함으로써 변경될 수 있다는 것을 이해해야 한다. 이들은 상호 배타적 인 것으로 해석되어서는 안되는 변형으로서, 하나의 측면이 다른 것에 적용될 수도 있고, 결합 될 수도 있다.

[0129] 그러나, 도 2는 공정 및 시스템(즉, 대부분의 공정의 변화를 커버함)의 일반화된 실시예를 도시하는 블록도로서, 공정 및 시스템은 다음 단계를 포함하는 것으로 볼 수 있다.

전처리 단계 10 (도 2)

[0131] 이러한 단계에서, 도 2의 참조 번호 10에 의해 도시된 바와 같이, 규산염 광물이 전처리되어, 처리된 규산염 광물(예: 활성화됨)이 생성된다.

[0132] 예를 들어, 전처리 단계는 미네랄의 α (알파) 형태(예: α -스포듀민)를 미네랄의 β (베타) 형태(예: β -스포듀민)로 전환시키는 데 이용될 수 있다. 일반적으로, 전처리 단계는 열 전처리 단계를 포함하지만, 열처리가 아닌 전처리 단계(예: 기계적)만을 포함할 수 있다.

[0133] 전처리 단계가 열 전처리를 포함할 경우, 규산염 광물을 열처리하는 단계는 규산염 광물의 열분해 및/또는 휘발성 분획의 제거를 초래할 수 있다. 열처리 단계는 소성기와 같은 제1 반응기에서 수행될 수 있다.

[0134] 전처리 단계가 하소를 포함할 경우, 이는 전형적으로 공기 또는 산소의 존재 하에서 수행되지만, 규산염 광물의 구성 성분 중 임의의 것의 융점 이하의 온도에서 수행된다. 소성은 회전식 가마, 유통층 소성기, 플래시 소성기, 수송 소성기 또는 광물성 물질의 고온 처리에 숙련된 사람들에게 일반적으로 익숙한 다른 적합한 장치와 같은 다양한 소성기에서 수행될 수 있다.

[0135] 열 전처리 단계는 규산염 광물의 온도를 상온 이상으로 증가시키도록 작동된다. 예를 들어, 열 전처리 단계는 규산염 광물의 온도를 적어도 약 1000°C 또는 1100°C까지 증가시킬 수 있다. 당업자가 이해할 수 있는 바와 같이, 열처리 단계의 최대 온도는 고체의 유리질화(vitrification)를 초래하지 않는 온도로 제한되어 고체가 침출에 대한 내성을 갖게 한다. 예를 들어, α -스포듀민을 보다 반응성이 있는 β -형태로 '발산시키는(decrepitation)' 데는 약 1,050°C의 소성 온도가 필요하다.

[0136] 일단 열처리되면, 규산염 광물은 보다 반응성(예, β -) 형태이다. 따라서, 반응성 형태는 물의 부재 또는 존재 하에서 산-형성 기체를 포함하는 산을 포함하여 화학 침식에 보다 민감하다.

[0137] 전술한 열처리 단계는 선택적으로 열처리에 뒤따르는 부가적인 비-열처리 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 이는 미세 또는 심지어 초미세한 연삭을 포함할 수 있다. 추가적인 미세 연삭은 롤러 밀에서 수행되어 규산염 광물이 미립자 형태가 되도록 할 수 있다. 처리된 규산염 광물의 미립자 특성은 후속 반응에 대한 더 큰 표면적을 제공할 수 있다. 연삭 후 입자의 크기는 약 300, 200, 100, 또는 70 미크론보다 작거나 더 미세할 수 있다. 최적의 크기 분포는 경우에 따라 결정될 수 있다.

혼합 및 분해 단계 12(도 2)

[0139] 이러한 단계에서, 도 12에 도면부호 12로 도시된 바와 같이, 전처리된 규산염 광물(도 1의 β -스포듀민)은 무기 산, 이 경우 질산(도 2의 "질산")과 혼합된다. 질산은 플랜트 내 질산 생산 공장에서 생산될 수 있다(도 1의 단계 22). 혼합 단계 (12)는 고도로 농축된 질산 형태가 사용될 때 더욱 적합한 탱크(예를 들어, 연속적으로 교반되는 탱크) 또는 인-라인 혼합기 또는 퍼그밀(pug mill)을 포함할 수 있다. 혼한 단계(12)에서, 규산염 광물은 질산을 함유하는 수성상에 혼합/슬러리화 된다. 생성 된 혼합물/블렌드는 용액, 슬러리, 또는 페이스트의 형태를 취할 수 있다.

[0140] 예를 들어, 소성된 β -스포듀민 고체를 질산 플랜트로부터의 농축 질산(적어도 50%, 또는 심지어 더 양호한, 68% 및 90% 산으로 농축된, 즉 "적색 발연" 질산)으로 슬러리화 하여 적합한 형태의 페이스트(예: 60 wt% 내지 70 wt%의 불용성 고체를 포함)(즉, 하소된 β -스포듀민)를 얻을 수 있다. 첨가된 질산의 양은 스포듀민의 모든 리튬을 질산 리튬(화학량론적 양)으로 전환시키기에 충분하다. 과량은 화학량론적 양의 25% 또는 심지어 75%까지만 수 있다.

[0141] 일 실시예에서, 소성기로부터 고온 소성된 스포듀민 생성물은 연료(바람직하게는 천연 가스)의 연소를 지원하기 위한 공기로 그 현열(sensible heat)을 전달함으로써 부분적으로 냉각되고, 이는 소성로에서 필요한 고온(약

1,050°C)을 얻는 수단이다. 부분적으로 냉각된 소성된 스포듀민(이는 상술한 바와 같은 가스-고체상 반응이 적용되는 경우, 200°C 정도의 낮은 온도 또는 400°C 정도의 온도일 수 있다)에 함유된 혼열은, 분해 공정을 시작하기 위해, 질산-스포듀민 혼합물을 원하는 초기 온도로 가열하는 역할을 한다.

[0142] 분해가 압력하에 수행되는지 여부에 따라, 혼합 단계(12)를 떠나는 페이스트의 압력은 용적 치환 펌프(예를 들어, 적절하게 구성된 PutzmeisterTM 또는 동등한 유압 피스톤 펌프)를 통해 분해기/침출 반응기의 작동 압력으로 상승될 수 있다.

[0143] 전처리된 규산염 광물과 질산("슬러리/페이스트")의 혼합물은 이제 분해 반응을 한다. 반응 조건은 혼합물이 신속하게 반응하여, 예를 들어, 질산 리튬, 약간의 물, 및 잔류 미네랄 고체를 포함하는 고상을 생성하도록 조정된다.

[0144] 이하 더 상세히 서술되는 바와 같이, 처리된 규산염 광물이 질산과 반응하는 반응기는, (단일 또는 연속 오토클레이브와 같은) 연속 압력 용기의 형태를 취할 수 있는 분해기, 또는 탱크 또는 타워(예: 수직 호퍼 또는 사일로 반응기)와 같은 비압 용기를 포함할 수 있다. 또한, 반응기는 하나 이상의 파이프 라인, 또는 하나 또는 일련의 교반되고 커버가 있는 비가압 또는 다르게 가압된 용기, 또는 단일 압력 용기 내에 포함된 다수의 상호 연결된 및 교반된 구획의 형태를 취할 수 있다.

[0145] 특정 프로젝트에 대해 이러한 범위에서 선택되는 특정 반응기 구성은 리튬이 풍부한 금속 규산염 광석의 특성에 따라 달라질 수 있다. 반응기의 바람직한 형태는 (예를 들어, Therma-FliteTM 또는 이와 동등한) 중공 플라이트 반응기(hollow-flite reactor)이고, 페이스트가 플라이트가 중공인 하나 이상의 내부 스크류 컨베이어에 의해 운반되어 적절한 열 전달 매체가 컨베이어에 의해 순환될 수 있게 된다. 일 실시예에서, 열 전달 매체는, 다양한 양의 알칼리 금속(나트륨, 칼륨, 및 리튬) 아질산염을 함유할 수 있는, 용융된 알칼리 금속(나트륨, 칼륨 및 리튬) 질산염의 혼합물이다. 이러한 혼합물은 매우 넓은 온도 범위, 일반적으로 100°C 아래에서 500°C 보다 높은 온도까지 안정된 용융 상태로 유지될 수 있다. 일 실시예에서, 후술하는 바와 같은 공정의 천연 부산물인 용융염의 이들 혼합물이 열 전달 매질로서 사용된다. 중공-플라이트 반응기는 질산 및 스포듀민의 페이스트를 가열 또는 냉각시켜 반응기를 통과하는 페이스트의 온도가 정밀하게 제어될 수 있게 한다. 스포듀민 (또는 다른 리튬이 풍부한 금속 규산염)에서 리튬 유가물을 수용성 질산 리튬 (그리고 잠재적으로 아질산염)으로 전환시키는 반응은 발열 반응이며, 이는 반응기가 중공 플라이트를 통해 순환하는 용융 알칼리 금속염이 냉각되는 또는 온도 제한 기능이 수행되는 곳에서 작동할 가능성이 높다는 것을 의미한다.

[0146] 전술한 바와 같이, 반응은 주변의 기압에서/대기압에서 진행될 수 있다. 대안적으로, 반응은 적어도 5 Bar, 가능하게는 10 Bar 및 심지어 15 Bar의 고압에서 수행될 수 있다. 이러한 반응은 전형적으로 리튬이 풍부한 금속 규산염 광석이 침출되기에 적절하도록, 120°C, 가능하게는 160°C 및 심지어 200°C와 같이, 100°C를 초과하는 승온을 사용한다.

종료 및 고체 분리 단계 14(도 2)

[0148] 종료 및 분리 단계(14)에서, "Li이 풍부한 슬러리"(도 2)에서 질산과 광물 고체의 반응이 종결되고 고체 잔류물이 분리된다. 이는 비-리튬 유가물이 수성상으로 침출되는 것을 최소화하는 역할을 한다. 규산염 광물에 존재하는 비-리튬 유가물은 알루미늄, 철, 니켈, 크롬, 망간, 코발트, 칼슘, 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 및 인산 이온을 포함할 수 있다. 그러나, 종료 서브-단계의 조건을 조정하여, 임의의 비-리튬 유가물은 수성상으로부터 분리(예: 침강 등)되고 고체 잔류물로 되돌아갈 수 있다(즉, 부스러기로서 공정에서 제거됨).

종료

[0150] 일 실시예에서, (예를 들어, 수산화리튬 및 탄산리튬을 포함하는 공정/시스템의 최종 생성물(들)의 적절한 부분을 이용함으로써) 슬러리가 중화될 수 있다. 생성물 스트림에 첨가되는 중화 용액의 양은 pH 조건을 약 알칼리성으로(즉, pH 8 내지 pH 11로) 제어하도록 조절된다. 이는 즉시 모든 산 침출 활동을 중단시킨다.

[0151] 종료 서브-단계에서, 재활용될 필요가 있는 수산화 리튬 및/또는 탄산 리튬의 양을 최소화하기 위해, 리튬이 풍부한 광석에서 리튬 유가물을 리튬 질산염으로 전환하는 데 소비되는 양에 대한 대부분의 질산 잔여량이 먼저 제거될 수 있다. 일 실시예에서, 이러한 제거는 슬러리를 가열하고 실질적으로 건조시킴으로써 발생한다. 일 실시예에서, 이러한 가열은 분해 반응기의 중공 플라이트를 통해 용융된 알칼리 금속 질산염의 혼합물을 순환시킴으로써 분해 반응기에서 수행된다. 생성되어 가열된 건조 케이크(dried cake)는 다시 슬러리화된 다음 중화될 수 있다.

- [0152] 케이크를 슬러리화 하는 과정에서, 케이크에 형성된 분해기 생성물 케이크 및/또는 중화 유리산을 가열하는 것은, 이들 작용이 유리 질산을 중화 또는 제거 할 때 비-리튬 유가물의 침출을 종료시키는 역할을 한다.
- [0153] 질산은 조성이 68%인 질산 및 32%인 물의 공비(azeotropic) 혼합물을 형성하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 종료 서브-단계에서 가열될 경우, 혼합물은, 약 120°C에서, 대기압 하에서 비등하여(즉, 증류되어) 증기 상을 형성한다. 이러한 증류된 증기 상은 분해 반응기의 밀폐된 공간을 통해 자연적으로 분산될 수 있고, 여기서 증류된 증기 상은, 반응기의 공급 물 단부에 더 근접한, 미반응 스포듀민을 응축시키거나, 그렇지 않으면, 반응기의 공급 단부에 더 근접한 미반응 스포듀민과 접촉할 있다. 그것은 질산으로서 반응할 수 있으며, 따라서 가용성 질산염으로서 리튬에 대한 스포듀민의 리튬의 총 전환율을 증가시킨다. 남아있는 질산 증기는 수집되어 질산 생산 설비로 보내질 수 있다(도 2의 단계 22). 분해 반응기에서 더 높은 압력(예를 들어, 5 Bar 내지 15 Bar)이 이용될 경우, (즉, 고압 조건 하에서의 용액의 비등점 상승 법칙에 따라,) 이러한 증기 상이 형성되는 온도는 대기압 만이 적용되는 온도보다 높을 것이다.
- [0154] 분해 과정의 생성물인 케이크의 가열이, 첫째, 잉여 질산 및 물의 대부분을 증발시켜 제거하여 증기 상을 형성하는 데에 충분한 온도에 도달할 때까지, 그리고 이후에, 둘째, 금속 규산염 광석에 불순물로서 존재하는 알루미늄, 철, 및 기타 비금속의 임의의 질산염을 분해하기에 충분할 때까지, 점차적으로 발생한다. 액체 질산의 대부분은 고체 질산염으로 전환될 것이므로, 잉여 질산 및 물은 증기 상으로 증발되는 동안, 가열은 상대적으로 건조한 케이크를 생성 할 수 있다.
- [0155] 종료 단계의 중화는 연속적으로 교반되는 탱크 반응기 또는 그러한 일련의 반응기와 같은 중화 용기에서 일어날 수 있다. 중화 용기(들)에서, 슬러리는 과량의 질산의 중화가 완료되기에 충분한 시간을 제공할 수 있다. 또한, 중화 용기는 슬러리 내용물을 통해 분리된 공기 방울의 살포를 위한 설비 또는 다른 분산을 위한 설비를 포함할 수 있다. 혼탁액에 고체 입자를 유지하는 것을 지원하는 것 뿐만 아니라, 공기 중의 산소는 질산 이온에 존재하는 아질산염 이온의 산화를 도울 수 있다. 이는 후속 결정화 단계에서 질산염으로서 리튬의 회수율을 최대화하기 위해 바람직하다.
- [0156] (이러한 생성물의 불순한 중간 형태일 수 있는) 생성물 스트림으로부터 적절한 양으로 추출된 수산화 리튬 및 탄산 리튬을 사용하는 일 실시예에서, 알루미늄 및 다른 비금속 유가물(특히, 철)이 용액으로부터 불용성 산화물로서 침전될 뿐만 아니라, 용액에 존재하는 칼슘 이온이 탄산 리튬을 첨가함으로써 불용성 탄산 칼슘 (방해석 또는 아라고 나이트)으로 침전되는 반면에, 수산화 리튬이 첨가됨으로써 존재하는 수산화 이온은 불용성 수산화 마그네슘으로서 용액 중에 존재하는 마그네슘 유가물의 침전을 촉진시킬 것이다. 이러한 방식으로, 수성상은, 알루미늄 이온, 염기성 이온, 마그네슘 및 칼슘 이온, 및 인산염 이온을 거의 완전히 함유하지 않아야 하고, 수상의 대부분의 양이온을 나타내는 리튬 이온과 함께 불순물로서 소량의 나트륨 및 칼륨 이온만을 남겨야 한다.
- [0157] 고체 분리
- [0158] 고체 분리 서브-단계에서, 주로 농축된 질산 리튬 용액으로 이루어진 수성상의 질산 리튬은 슬러리로부터 분리되고, 고체는 처리된 광물(대부분 규산염 및 알루미나 유가물, 이에 더해 이전 단락에서 서술된 실시예에 따라 침전된 양이온)의 불용성 잔류물로 구성된다. 이어서, 질산 리튬은 단계 16(아래) 내의 증발/결정화 공정에서 결정질 LiNO_3 와 같은 용액으로부터 회수될 수 있다.
- [0159] 종료 서브 단계 후(즉, 중화 또는 건조 후), 고체 분리 서브 단계는 현재 (리튬 유가물의) 불모인 불용성 광물 성 잔유물로부터 리튬이 풍부한 수성상을 정화된 용액으로서 분리할 수 있다. 고체 분리 서브 단계는 분리 장치를 사용하여 불용성 고체를 슬러리로부터 분리하고, 이들 잔류물을 세척하여 그 내부에 남아있는 용해성 유가물을 회수하며, 그 후에, 안전하고 영구적으로 배치될 수 있는 고체 형태의 불모의 찌꺼기를 생산하거나, 이들은 (필요한 경우 추가 처리 후) 특성을 평가할 수 있는 제3자에게 판매될 수 있다.
- [0160] 고체 제거는, 역류 디캔테이션(counter-current decantation, CCD) 후에, 여과, 또는 (필터 케이크의 세척을 포함하는) 여과 단독으로, 세척된 필터 케이크를 제조하는 방법일 수 있다. CCD 증점제(thickners) 또는 필터 (예: 플레이트 앤 프레임 필터, 회전 진공 드럼 필터 등)의 하나 이상의 단계가 이용될 수 있다.
- [0161] 고형물 분리 서브-단계에서, 분해 단계(12) 및 후속 종료 및 정제 조작이 모두 고압 하에서 수행되는 경우, 케이크 세척 설비가 있는 플레이트 및 프레임 필터 프레스가 사용될 수 있다. 필터로의 공급 스트림의 압력은 분해 단계의 작동 압력에 가까울 수 있고, 따라서 정교한 감압 장비를 통해 이러한 흐름의 압력을 감소시킬 필요가 없다. 대기 압력에서, 케이크 세척 설비를 갖춘 회전식 진공 드럼 필터 및 케이크 세척 설비를 갖춘 수평 벨트 필터와 같은 필터가 사용될 수 있다. 불용성 고체 물질을 제거하기 위해 결국 선택되는 배열은 존재하는 고

체의 특성, 예를 들어, 자유 배수의 여부에 달려있다. 세척된 필터 케이크는 원래 미네랄 농축물의 조성에 따라 주로 규산염 및 알루미나 및 특정 다른 불용해성 성분으로 이루어진 안정한 잔류물을 형성할 수 있으나, 다른 규산염 광물, 철광석 유가물(주로 계타이트), 마그네사이트, 석회석(방해석 및 아라고나이트) 및 일메나이트를 포함할 가능성이 있다.

[0162] 이러한 잔류 고형물은 잠재적으로 고유한 특성에 가치를 부여할 수 있는 제3자가 있는 시장을 찾을 수 있다. 예를 들어, 찌꺼기 잔류물의 구조는 주로 리튬 이온이 수소 이온으로 대체된 무기물로 구성되어, 전구체 β -스포듀민의 개방형, 미세, 및 나노 다공성 구조적 특성을 갖는, $AlSi_2O_5(OH)$ 라는 화학식을 갖는 광물(즉, 부분적으로 수화된 알루미늄 광물)(광물 파이로필라이트)을 생성한다. 이러한 광물은 수처리, 폐기물 처리, 농업, 및 동물사료 보충제 및 많은 산업 분야의 촉매제와 같은 광범위한 응용 분야에 널리 사용되는 제올라이트 계열의 요소이다. 한 가지 이점은 그러한 광물의 높은 산출율을 얻을 수 있으며, 공개된 공정 및 시스템을 기반으로 하는 리튬 광석 정제소의 현금 흐름에 긍정적인 기여를 나타낼 수 있다는 것이다. 이러한 잔류물의 다른 용도로는 포틀랜드 시멘트 제조용 원료를 포함할 수 있다. 또한, 존재하는 산화철 또는 알루미나의 수화된 산화물의 양은 그러한 공정에 숙련된 자에게 공지된 방법을 사용하여 이들의 분리 및 선광을 보증하기에 충분할 수 있다.

[0163] 불용물을 제거한 상태에서, 다른 용해성 양이온 및 가용성 음이온과 함께, 용해성 리튬 양이온은 추가 반응을 위한 정화된 용액으로서 수집될 수 있다. 용액은 정화된 또는 귀액(pregnant liquor)이라고 할 수 있다.

리튬 질산염 생산 단계 16(도 2)

[0165] 이러한 단계에서, 중간 질산 리튬 생성물이 생성된다. 일 실시예에서, 질산 리튬은 증발 및 결정화 서브-단계에서 고순도 결정질 고체로서 생성될 수 있다. 이러한 서브-단계에서, 정화된 질산 리튬 용액은 증발에 의해 더욱 농축되어 질산 리튬 결정을 생성한다. 일 실시예에서, 이러한 서브-단계는 기계적 증기 재압축 메커니즘을 포함할 수 있고, 진공 펌프는 수성상이 끓기 시작할 때까지 용기의 내용물에 대한 압력을 낮춘다. 수증기는 진공 펌프에 의해 압축되고 단열적으로 가열된 증기로서 용기 내의 칼란드리아의 셀 측으로 되돌아간다. 고순도 응축수는 공정의 다른 곳에서 재사용하기 위해 수거된다. 질산 리튬은 물에 잘 녹으며 용해도는 온도가 상승함에 따라 빠르게 증가한다. 따라서, 증발기/결정기는 (예를 들어, 나선형과 같은 열 교환기에서, 냉각수와 같은 냉매 유체에 의해 순차적으로 냉각되고, 핀-팬 냉각기에 의해 순차적으로 냉각되거나, 증발 냉각탑에 의해) 내용물이 더욱 서서히 냉각되는 영역을 포함하고, 질산 리튬이 용액으로부터 결정화되어 치밀한 결정 슬러리를 형성한다.

[0166] 이후에, 이러한 결정-고밀도 슬러리는 결정화기 슬러리로부터 질산 리튬 결정을 분리 및 탈수하기 위한 장치 및 대부분 고체가 없는 질산 리튬 용액을 결정 장치 시스템으로 되돌아가게 하기 위한 장치로 전달된다. 이러한 장치는 고체 볼 디캔터, 스크린 볼 디캔터, 원뿔 스크린, 또는 푸셔 스크린 타입과 같은 원심 분리기를 포함할 수 있다. 탈수된 결정체는 다음 단계(산화 리튬 생산)로 전달되는 반면, 여과액, 즉 질산 리튬의 농축 용액은 제2 단계 증발기/결정기(도시되지 않음)로 되돌아간다. 퍼스트 스트라이크에 더하여 (그러나 순도에 따라) 질산 리튬 결정의 "세컨드 스트라이크"을 얻을 수 있다.

[0167] 이러한 세컨드 스트라이크 결정화로부터의 잔류액(여과액/센트레이트)의 조성에 따라, 써드 스트라이크의 질산 리튬 결정이 있을 수 있다. 질산리튬 결정의 생성을 최대화하고 최종 여과액/농축액에서 리튬 유가물의 손실을 최소화하기 위한 것이다. 일 실시예에서, 세컨드 또는 써드 스트라이크의 결정(있을 경우)이 퍼스트 스트라이크로부터의 결정과 혼합되기에 부적절한 순도를 가지는 경우, 또는 그 중 일부만 최종 질산리튬의 순도를 위태롭게 하지 않으면서 첨가될 수 있는 경우, 이러한 후속 스트라이크로부터의 결정의 일부 또는 전부는 결정화 서브-단계로의 공급에 앞서 고체-액체 분리 단계에서 생성된 질산 리튬의 농축 용액으로 재활용될 수 있다. 명확성을 위해, 이러한 수준의 복잡성은 도 2에 나타나 있지 않지만, "질산리튬 결정화" 하위 단계는 이러한 특징의 일부 또는 전부를 포함할 수 있음을 이해해야 한다.

[0168] 또한, 증발/결정화 하위 단계는 질산 리튬 결정을 탈수하는 데 사용되는 분리 장치에 의해 생성된 여과액의 세컨드 스트라이크로부터(또는 실시예에서는 써드 스트라이크 결정화)의 사이드-스트림(배출 스트림) 또는 전체 스트림을 처리하는 장치를 포함할 수 있다. 이러한 처리 장치는 집합적으로 잔류 리튬 이온과 함께 나트륨 및 칼륨 이온에 농축된 용액을 남길 수 있다(이들 금속을 이러한 처리 장치를 사용하여 수시로 제거하지 않으면 그 농도는 계속 증가할 것이다). 이어서, 이러한 농축 용액은 알칼리 금속, 바람직하게는 탄산나트륨 및/또는 탄산칼륨의 하나 이상의 가용성 탄산염을 첨가함으로써 처리될 수 있다. 어느 경우에나, 도 2의 종료 및 분리 단계(14)를 포함하여, 가용성 탄산염의 첨가는 잔류 리튬 유가물의 대부분을, 여과 및 세척에 의해 제거될 수 있고 재순환 될 수 있는, 용해성 탄산 리튬으로 침전시킨다. 남아있는 용액, 일부 잔여 리튬 이온을 여전히 함유하고 있는 알칼리 금속 질산염의 혼합물은 잔류하는 물을 증발시킴으로써 탈수되어, 중공-플라이트 분해 반응기의 플

라이트를 포함하는, 전술한 바와 같은 공정에서 열 전달 매질로서 사용하기에 적합한 알칼리 금속 질산염의 혼합물을 남길 수 있다. 대안적으로, 이러한 혼합물은 고객이 직접적인 태양광 일사량이 없는 상태에서 발전을 진행할 수 있는 다른 곳(예: 태양 에너지 저장을 위한 태양열 발전소)을 찾을 수 있게 할 것이다.

[0169] 산화 리튬 생산, 단계 18(도 2)

이러한 단계에서, 도 2에 도면부호 18로 도시된 바와 같이, 리튬 질산염 생산 단계(16)로부터의 질산 리튬은 산화 리튬으로 전환된다. 그러한 전환이 이루어지는 동안, 생성된 배출 가스(산화질소, 이산화질소, 및 산소 포함)는 수집되어 더 많은 질산을 생성하는 데 사용된다. 즉, 배출 가스는 질산 생산 설비로 이송된다 (도 2의 단계 22). 앞서 요약된 실시예에서, 이들 가스의 일부 또는 전부는 먼저 분해 반응기로 보내질 수 있고, 여기서 가스는 스포듀민으로부터의 리튬 유가물의 틱시비안(lxivants)으로서 질산과 유사한 역할을 할 수 있다. 이러한 요구 사항에 대한 잉여 증기는 도 2의 질산 플랜트(22)로 보내진다.

[0171] 더 구체적으로, 단계(16)의 분리 장치로부터 탈수된 질산 리튬 결정은 교반되고 가열된 용기(예: 피복, 절연/재킷 탱크)로 전달되며, 질산 리튬 결정은 탱크의 더 뜨거운 용융염 내용물에 첨가될 때 가열된다. 탱크 내용물은 질산 리튬 결정을 녹이기에 충분한 온도(적어도 260°C까지 및 일반적으로 400°C까지)로 유지된다. 탱크는 용융된 질산리튬으로 부분적으로 채워지고, 질산리튬 결정이 용융된 질산리튬으로 될 때 질산 리튬 결정이 빠르게 녹아 탱크의 내용물에 첨가된다. 탱크 내용물의 온도는, 알칼리 금속 질산염 혼합물을 탱크 주위의 재킷을 통해 연속적으로 순환시킨 다음 대류 가열기의 투브를 통해 연속적으로 순환시킴으로써, 유지될 수 있다. 이들 투브는, 교대로, 예를 들어, 전처리 단계(10)의 소성기 및/또는 연도 가스 및 별도로, 질산 리튬 분해 반응기(18)를 나가는 증기로부터 나오는 고온 연도 가스에 의해 가열될 수 있다(즉, 소성기에서 배출되는 연도 가스는 약 800 내지 900°C의 온도일 수 있음).

[0172] 질산리튬의 예열 및 용융은 이후에 질산리튬을 분해 반응기로 공급하는 것을 지원하고, 여기서 질산 리튬은 분해되어 리튬 산화물을 형성할 수 있다.

[0173] 용융된 질산염 탱크의 내용물은 질산 리튬 분해 반응기로 전달되며, 용융된 질산 리튬은 더 일찍, 바람직하게는 간접적인 이유로 인해 가열되고, 예를 들어, 천연 가스 또는 탄소 함유 연료를 포함하는 임의의 다른 적합한 청정 연료의 공기 중의 연소에 의해 생성될 수 있는 고온 가스 스트림은 질산 리튬과 접촉하지 않는다. 분해는 고체 리튬 산화물($\text{Li}_2\text{O}-\text{lithia}$)을 생성한다.

[0174] 질산으로서, 질산 리튬으로서, 그리고 차례로 질산을 재구성하는데 사용되는 질소 산화물로서, 활성 질소가 식물을 통해 순환될 때 필연적인 활성 질소의 손실을 보충하기 위해 취해진 조치의 결과로 분해 반응기에 직접 추가가열이 더해질 수 있다.

[0175] 두 개의 그러한 실시예는 앞서 요약된다: 공기 중 무수 가스 암모니아의 촉매 연소, 및 전술한 3) 및 4)에서 반응에 따라 전기 아크에서 매우 높은 온도로 공기를 가열.

[0176] 분해 반응기는 최소 600°C, 바람직하게는 650°C 및 최대 750°C의 온도에서 작동한다. 이러한 온도에서, 질산리튬은 분해되어 반응기의 환경에서 자연적으로 가마 내에 펠렛(pellets)을 형성하는 산화리튬을 형성한다.

[0177] 반응기는 질산 이온의 분해로부터 일부 산소와 함께 이산화질소 및 산화질소를 포함하는 질소 산화물의 기체 스트림을 방출한다. 또한, 이러한 기체 스트림에 포함된 수증기는 암모니아의 연소 (또는 공기의 전기 아크 가열)로 인해 추가된 산화질소 및 기타 질소 산화물이다. 일 실시예에서, 리튬 산화물 분해 반응기는 간접 가열된 가마이고, 이러한 실시예가 활성 질소의 손실을 보충하기 위해 사용되는 경우, 배출 가스는 암모니아 이외의 연소 생성물로 오염되지 않는다.

[0178] 수산화 리튬 제조 단계(20)(도 2)

[0179] 이러한 단계에서, 도 2에 도면부호 20으로 도시된 바와 같이, 분해 반응기로부터의 리튬 산화물의 일부 또는 전부(그 용도에 따라 다름)는 먼저 적절한 양의 물이 첨가되고 혼합되어 수산화 리튬으로 전환된다. 이는 슬러리화 용기(예: 연속 교반 탱크)에서 일어나 수산화 리튬의 농축된 용액을 생성할 수 있다.

[0180] 슬러리화 용기로부터의 수산화 리튬의 농축된 용액은 제2 증발기/결정기 장치(또한, 예를 들어, 기계적 증기 재압축 타입)로 보내진다. 여기에서, 용액이 추가로 농축되어 수산화 리튬이 용액으로부터 결정화되어, 결정성 수산화 리튬 일 수화물(crystalline lithium hydroxide monohydrate)이 형성된다. (결정화 장치에 들어가는 모든 리튬 수산화물의 비율로서) 생성된 수산화 리튬 일 수화물 결정의 양은, 바람직하게는, 예를 들어, 수산화 리튬

의 형태로 리튬 화학 물질에 대한 고객의 요구를 충족시킬 수 있도록 조절될 수 있다. 결정성 수산화 리튬 일수화물의 증발기/결정화기로부터 생성된 슬러리는 분리되고 탈수되어 수용액으로서 잔류하는 수산화 리튬의 나머지로부터 고순도 수산화 리튬 일 수화물 결정이 생성된다. 분리 및 탈수 장치는 고체 보울 또는 스크린 볼 디캔터 탑입 또는 연속 원추형 스크린 탑입과 같은 원심 분리기를 포함할 수 있거나 푸셔 또는 진동 스크린 탑입 원심 분리기를 포함할 수 있다.

[0181] 도 2에서 명확성을 위해 도시되지는 않았지만, 수산화 리튬 제조 단계(20)는, 특정 시장 규격을 충족할 수 있는 순수한 무수 수산화 리튬 제품 생산하기 위해, 건조 및 생성된 수산화 리튬 일 수화물 결정으로부터 결정수를 제거하기 위한 장치를 더 포함할 수 있다. 건조 장치는 완전히 밀폐된 중공 스크류 컨베이어를 포함할 수 있고, 뜨거운 용융 알칼리 금속 질산염 혼합물을 중공 플라이트를 통해 순환될 수 있다. 질소 가스의 흐름은 중공 플라이트 스크류 컨베이어의 빙 공간을 통해, 수산화 리튬 일 수화물 결정이 최종적으로 결정수를 제거하기에 충분한 160°C (예를 들어, 180°C)를 초과하는 온도로 가열되는, 폐회로 장치로 순환한다. 그 다음, 순수한 무수 수산화 리튬은 분쇄되어 공정/시스템의 생산품으로 포장될 수 있다.

[0182] 수산화 리튬 결정화 단계(20)는 수산화 리튬 일 수화물의 결정(즉, 여과액/센트레이트(centrate))이 제거된 후에 잔류하는 포화 수산화 리튬 용액을 수집하고 보유하는 장치를 더 포함할 수 있다. 여과액/센트레이트는 수산화 리튬의 포화 수용액을 포함하며, 이는 수거된 탱크에서 수집된다. (다른 액체의 스트림 뿐만 아니라) 약간의 물을 첨가하여 탱크 내용물을 희석하기 때문에, 용액으로부터 수산화 리튬의 결정화가 진행될 위험이 없다.

[0183] 그 후에, 이러한 용액은 재활용하기 위해 적절한 양으로 운반되어, 제1의 경우에, 종료 및 분리 단계(14)로 보내져, 종료 서브-단계에서 분해/침출물의 잔류/잉여/과량의 질산의 pH 중화가 이루어지고, 미처리 수성 액체에 존재하는 마그네슘 이온이 불용성 수산화 마그네슘으로 침전된다. 제2의 경우에, 용액의 다른 일부가 연도 가스 세정기(도 2의 제거 단계(24))로 이송될 수 있고, 여기서 용액의 다른 일부는 연도(flu) 등의 가스에 함유된 이산화탄소를 용해성이 낮은 탄산 리튬으로 변환하여 흡수/포집하는 데 사용된다.

질산 생산 단계 22(도 2)

[0184] 이러한 단계에서, 도 2에 도면부호 22로 도시된 바와 같이, 질산 리튬의 분해로 발생하는 배출 가스는 "질산 플랜트(Nitric acid plant)"로 전달된다. 로스팅 영역(Roasting section)(도 2의 12)(중공 플라이트 컨베이어)에서 증류된 과량의 질산 및 수증기는 질산 플랜트로 전달될 수 있다. 질산 플랜트는 전통적인 Ostwald-Process 질산 공장에서 사용되는 흡수 타워와 같은 일련의 흡수 타워 형태를 취할 수 있다.

[0185] (Ostwald Process를 통한 질산의 상업적 생산에 숙련된 사람들에게는 익숙 할) 질산 플랜트에서, 배출 가스 및 증류된 증기는 분해/침출 반응기로의 재순환에 적합한 더 많은 질산을 생산하기 위해 수중에서 지속적으로 냉각된 질산 용액의 순환 스트림에 흡수된다. 이는 분해/침출 반응기에서 사용하기에 적합한 질산(바람직하게는 적어도 60%의 산)의 농축 용액을 생성한다.

[0186] (질소 산화물 분해 서브-단계에서) 공기 중 암모니아의 촉매화된 연소로 생성된 질소 산화물은 생성된 질산의 총량에 더해지고, 이러한 방식으로, 예를 들어, 찌꺼기의 불완전 세척 또는 질산 플랜트에서 질소 산화물의 질산으로의 불완전한 전환에 의한, 전체 공정으로부터의 질산 손실이 양호하게 될 수 있다.

세정 단계 24(도 2)

[0187] 이러한 단계에서, 도 2에 도면부호 24로 도시된 바와 같이, 이산화탄소를 포함하는 여과된 연도 가스는, 수산화 리튬 생성 단계(20)에서 생성된, 농축된 수산화 리튬 용액으로 세정된다. 연도 가스는 주로 규산염 광물의 열처리 과정에서 생성되고 간접적으로 연소된 질산염 분해 가마(더 청정한 연도 가스를 산출)에서 연소된 천연 가스에서 생성되지만, 이산화탄소는 외부에서 공급될 수도 있다. 순환 용액은 이러한 연도 등의 가스에 함유된 이산화탄소를 용해성이 낮은 탄산 리튬으로 변환하여 흡수/포집한다.

[0188] 연도 가스 세정기는 농축된 수산화 리튬 용액이 순환되고 분무기의 맹크를 통해 비교적 높은 부피비로 분배되는 대부분 비어있는 챔버(예: 타워)의 형태를 취할 수 있다. 수산화 리튬은 연도 가스에 존재하는 이산화탄소와 반응하여 탄산 리튬으로 전환된다. 탄산 리튬은 거의 녹지 않기 때문에, 탄산 리튬의 대부분이 용액으로부터 침전되어, 순환 세정 매체가 수산화 리튬이 풍부한 수성상에서 탄산 리튬의 슬러리로 전환된다.

탄산 리튬 생산 단계 26(도 2)

[0189] 이러한 단계에서, 도 2에 도면부호 26으로 도시된 바와 같이, 침전된 탄산 리튬 결정은 연도 가스 세정기를 통해 순환하는 수산화 리튬이 풍부한 슬러리에서 연속적으로 형성되는 침전된 탄산 리튬 결정의 일부를 제거하도

록 분류된다.

[0193] 일 실시예에서, 수산화 리튬이 풍부한 수성상에서의 탄산 리튬의 슬러리는 하이드로 사이클론(hydrocyclone) 또는 하이드로 사이클론의 뱅크를 통해 펌핑된다. 하이드로 사이클론 기동 형상 생성물(언더플로우 스트림)은 탄산 리튬 결정의 거친 크기 분획의 고밀도 슬러리로 구성되고, 탄산 리튬 결정은, 예를 들어, 고체 디캔터 원심 분리기; 또는 회전식 드럼 진공 여과 장치에서, 탄산 리튬 결정과 연관된 (즉, 탈수되고 세척되지 않은) 용액으로부터 더 분리될 수 있다. 거친 크기의 탄산 리튬의, (즉, 탈수 및 세탁의 결과로서의,) 고밀도 슬러리로부터 분리된 용액과 함께 그 안에 혼탁된 보다 미세한 탄산 리튬 결정을 포함하는 하이드로사이클론(오버플로 스트림)의 뱅크로부터의 액상의 잔량(수산화 리튬 용액)은 세정 스테이지(24)의 연도 가스 세정기를 통해 재순환된다.

[0194] 제어 장치는 하이드로사이클론에 장착되어 기동의 유효 직경을 변경하여, 기동과 오버 플로우 스트림 간의 용액 분할이 필요에 따라 조정될 수 있다.

탄산 리튬 건조 단계 26(도 2)

[0196] 이러한 단계에서, 또한, 도 2의 참조 번호 26에 의해 도시된 바와 같이, 탄산 리튬 결정의 분리된 더 거친 크기의 분획이 이어서 공정/시스템의 적합한(예: 순수한) 탄산 리튬 생성물로서 건조되고 포장된다.

리튬 금속 생산 단계 28 및 30(도 2)

[0198] 도 2는 리튬 산화물로부터 리튬 금속을 제조하기에 적합한 두 개의 서브-단계를 나타낸다. 다시, 이는 리튬 산화물이 이와 같은 편리한 방식으로 생산되는 공정/시스템의 독특한 특징이다.

[0199] 일 실시예(서브-단계(28))에서, 산화 리튬은 매우 낮은 회분(0.5% 아래의 불활성 고체) 석탄으로부터 형성된 화학량론적인 과량의 분말 코크스와 혼합되고, 바람직하게는 바인더에 의하지 않고 연탄(바인더가 없는 연탄) 또는 펠렛으로 형성된다. 연탄은 필요에 따라 내화 라이닝된 용기에 공급되고(서브-단계(28)), 내용물은 탄소 전극과 연탄 또는 펠렛 사이에 부딪힌 아크 형태로, 또는 유도 가열에 의해, 또는 이들 방법의 조합에 의해 전기 에너지에 의해 2,000°C 정도의 온도로 가열될 수 있다. 이러한 조건 하에서, 연탄/펠렛 내의 탄소는 리튬 산화물을 리튬 금속으로 환원시키는데, 이는 지배적인 조건 하에서 증기 형태로 생성된다. 차례로, 탄소는 상기 반응 7)에 따라 가스인 일산화탄소로 산화된다.

[0200] 기체상의 리튬과 일산화탄소의 혼합물은 수렴-발산 노즐을 통해, 일 실시예에서 하나 이상의 사이클론 분리기를 포함하는, 다른 용기로 전달된다(서브-단계(30)). 이러한 용기의 내부 압력은 환원로의 내부 압력보다 상당히 낮게 유지된다. 노즐을 통과할 때, 갑작스런 압력 감소는, 기체상의 혼합을 초음속으로 가속시키고, 팽창이 밀리 세컨드 단위로 일어나게 하며, 리튬 금속의 응축 온도보다 훨씬 낮은 온도로 혼합물을 충격 냉각시키고, 이러한 온도 아래에서는 역반응(즉, 일산화탄소의 탄소로의 환원 및 리튬 금속의 산화 리튬으로의 산화)이 발생할 수 있는 위험이 있다. 리튬 금속이 액체 상태로 남아 있기 때문에 300°C 내지 400°C 범위의 온도가 바람직하다. 리튬 금속은 사이클론 분리기(그리고 일련의 사이클론 분리기가 2개 이상 있을 수 있다)의 벽에 모이고 언더 플로(underflow)로서 사이클론 기동으로 흘러들어가서 일산화탄소로부터 리튬의 분리를 실현한다. 일 실시예에서, 실질적으로 리튬을 함유하지 않는 일산화탄소는 규산염 광물 전처리 서브-단계(도 2의 단계 10)에서 연료로서 사용될 수 있으며, 이는 천연 가스의 요건을 부분적으로 상쇄시킨다. 일산화탄소 가스 흐름에 존재하는 리튬 금속의 흔적은, 일산화탄소가 연소되는 경우, 즉시 탄산 리튬으로 전환되고, 이어서 리튬 산화물로 전환된다.

[0201] 다른 단위 작업이 도 2에 도시된 전체 공정 및 시스템에 포함될 수 있고, 이는, 특히, 서비스 및 유틸리티의 제공, 폐열의 효율적인 이용, 물의 보전, 및 모든 폐기물의 최소화와 같은 우수한 엔지니어링 실무와 일치한다.

공정 및 시스템의 실시예(도 3a 및 도 3b)

[0203] 그 가능한 구현 예로서, 도 3a 및 도 3b는 리튬 함유 규산염 광물로부터 리튬을 회수하기 위한 공정 및 시스템의 특정 실시예를 개략적으로 도시한다.

[0204] 도 3a에서, 평균 10% 중량의 물을 함유하는 필터 케이크로서의 α 스포듀민은 천연 가스 연소 로터리 가마(1)의 형태로, 보다 반응성이 있는 β 형으로 α 스포듀민을 “발산(decrepitation)” 하는 데에 필요한 내부 온도 약 1050°C에서 작동하는, 제1 반응기로 공급된다. 너무 높은 온도는 고체의 유리질을 일으켜 이들이 질산에 의해 침출되는 것이 저지된다.

[0205] 회전 가마를 통한 고온 가스 및 고체의 역류 흐름에 의해 부분적으로 냉각된, 소성로(1)로부터 얻어진 대부분의

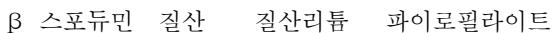
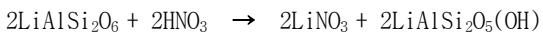
하소된 β 스포듀민 생성물은, 공기 스위핑(air-swept) 건식 분쇄기(2)로, 예를 들어, 석탄 및 기타 비교적 부드러운 암석(예: 석회암)을 잘 경우에(분쇄할 경우에) 일반적으로 사용되는 룰러 또는 테이블 분쇄기로, 이송된다.

[0206] 고온의 연소 가스에는 소성로(1)의 소성 β 스포듀민 생성물의 잔량이 포함되어 있다. 이들 가스는 알칼리 금속(리튬, 나트륨, 및 칼륨) 질산염의 혼합물을 약 400°C의 온도로 가열하기 위해 하나 이상의 대류형 용융염 히터(3)를 통과한다. 용융된 알칼리 금속 질산염의 흐름은 히터(3) 내의 열 전달 매체로서 사용된다. 후술할 바와 같이, 용융된 질산 리튬은 전체 플랜트의 다양한 위치에서 사용될 수 있다. 도 3a에는 도시되지 않았지만, 여전히 뜨거운 가스는, 이어서, 폐열 보일러를 통과 시켜서 공정에서 다른 곳에서 사용하기 위한 고압 증기를 발생시키고, (일 실시예에서는) 전기 생성을 위해 고압 증기를 발생시킴으로써 추가로 냉각된다. 결과적으로, 소성기(1)로부터의 고온의 연소 가스는 먼저 대류 용융염 히터(3)에서 부분적으로 냉각되고, 또한 주 공기 히터(5)에서 더 냉각된다. 여기서, 이들의 혼합의 일부는 소성기(1)에서 연소 공기로 사용되기 위해 예정된 주변의 대기로 전달된다.

[0207] 주 공기 히터(5)로부터 냉각된 연소 가스는 직물 필터 스테이션(6)을 통과함으로써 연도 가스에 있는 연도 먼지(하소된 β -스포듀민의 보다 미세한 일부분)가 제거된다. 스테이션(6)에서 제거된 하소된 β -스포듀민 고체는 공압식(캐리어로서 공기의 이용)으로 전달되어 소성기(1)에서 소성된 β -스포듀민의 주요 흐름에 합류한 다음 분쇄기(2)로 전달된다. 공기 예열기(5)로부터 가열된 공기를 이용하여, 소성된 β -스포듀민 고체는 먼지 사이클론(8)의 뱅크로 전달된다. 여기서, 이러한 고체는 고체를 운반하는 데 이용되는 공기와 분리된다. 이러한 가열된 공기는 연소 공기로 이용하기 위해 소성기(1)로 도관된다.

[0208] 먼지 사이클론 뱅크(8), 소성된 β -스포듀민 고체의 고밀도 언더플로우는 퍼그밀 혼합기(9)로 되어, (도 3b에서) 질산 플랜트(7)에서 농축된 질산과 혼합되고, 중량으로 60% 이상인 불용성 고체(하소된 β -스포듀민)를 포함하는 “건조된 페이스트”를 형성한다. 첨가된 질산의 양은 스포듀민의 모든 리튬을 질산 리튬(화학량론적 양)으로 전환시키는데 필요한 양을 초과한다. 이러한 실시예에서, 질산과 소성된 스포듀민 사이의 반응은 고압에서 수행된다. 다른 실시예들은 대기압에 의존할 수 있다.

[0209] 이어서, 페이스트는 중공 플라이트 반응기의 형태를 취하는 분해 반응기(11)로 전달되고, 고압 하에서 완전 밀봉되어 작동할 수 있다. 압력은 포지티브 변위 펌프(10), 예를 들어, 적절히 구성된 (PutzmeisterTM) (또는 상응하는) 유압 피스톤 펌프(일 실시예에서, 인-라인 퍼그 혼합기(9) 및 펌프(10)는 단일 유닛 내에서 결합된다)에 의해 달성된다. 먼지 사이클론(8)으로부터의 여전히 고온인 하소된 고체는 그 열을 페이스트에 전달하여 반응기(10)의 작동 온도로 가열한다. 반응기(10)에서, 예를 들어, 10 Bar 및 170°C 내지 200°C 온도인 승압의 지배적인 조건 하에서, 규산염 광물의 리튬 유가물을 아래의 반응에 따라 용출된다.

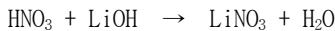


[0212] 용융된 알칼리 금속 질산염/아질산염의 혼합물이 중공 플라이트를 통해 순환되며, 그 온도는 분해 페이스트에서 적절한 온도를 유지하도록 조절된다. 실제로, 전술한 반응이 별열성이므로, 용융염 배합물은 반응기의 플라이트를 통과하는 과정에서 가열될 것이다.

[0213] 분해 반응기(11)를 통과할 경우, 질산이 질산 리튬으로 전환됨에 따라 페이스트는 케이크로 더 건조되고, 모든 반응하지 않은 질산 및 물은 증기로 증발된다. 이러한 방식으로, 잉여 유리산의 대부분이 케이크에서 배출되기 때문에, 알루미늄 및 기타 불순물 베이스 금속(예: 제2 철, 니켈, 코발트, 및 기타)의 침출이 계속되는 경향이 완전히 멈추어지지 않는 경우 크게 느려진다. 분해 반응기(11)로부터의 질산이 풍부한 증기는 질산 플랜트(7)로 도관된다(도 3b 참조). 일단 그곳에 이르면, 이들은 배출기를 통해 대기압(실시예에서)으로 팽창될 수 있으며, 또한, 이산화물 분해 반응기(18)로부터 질산 플랜트로 통과하는 가스를 혼합하고 부분적으로 냉각시키는 역할을 한다.

[0214] 압력하에 있는 분해 반응기(11)로부터의 건조 생성물은, 압력을 대기압으로 낮추기 위해, 로크 호퍼 장치(lock-hopper arrangement)에 진입한다(도 3a에 도시되지 않음). 여전히 완전히 밀폐되어 있는 동안, 고체는 이제 적절한 양의 수산화리튬 및 탄산리튬(양쪽 모두 공정 중에 나중에 생성된 생성물)을 함유하는 수용액으로 슬러리화 된다. 도 3a에 도시된 실시예에서, 침출 탱크(12)로 언급된 일련의 3개의 피복된 탱크 중 제1 탱크에서 고체가 슬러리화 된다. 침가되는 물의 양은 모든 용해성 종류를 용액, 특히, 질산 리튬에 넣고 펌핑 가능한 슬러리

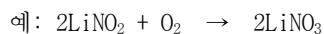
를 생성하기에 충분하다. 강 알칼리성인 이러한 용액에 존재하는 수산화 리튬은, 반응(1)에 따라 침출 가능한 스포듀민의 리튬 유가물이 지배적인 조건 하에서, 질산 리튬으로 전환된 후 남은 과량의 질산을 중화하는데 사용되며 잉여 질산은 중류 제거된다. 중화 반응은 다음과 같을 수 있다:



[0216] 이러한 반응의 생성물은 주요 분해 반응에서 생성된 것보다 더 많은 질산 리튬인 것으로 나타났다.

[0217] 이러한 과량의 산이 중화되거나 제거되지 않는다면, 과량의 산은 이제 불모의 스포듀민을 계속 침식시키는 경향이 있을 것이며, 용해성 염으로 전환된, 알루미늄, 규소, 및 임의의 베이스 금속(크롬, 망간, 철, 코발트, 및 니켈을 포함하지만 이에 한정되지 않는 임의의 전이 금속), 및 침출될 알칼리토 금속(특히 마그네슘 및 칼슘)의 양을 증가시킬 가능성이 있고, 따라서, 수성상의 용액으로 존재할 수 있다. 침가된 수산화리튬의 양은 약한 알칼리, 즉, 8pH 내지 11pH 값 사이에서 pH 수치를 상승시키기에 충분하다. 침출 탱크(12)에서, 분해 반응기(11)로부터의 고체에 존재하는 고 가용성의 질산리튬은 그와 혼합된 물에 용해되어 주로 질산 리튬 및 불모의 고체의 농축 용액으로 구성된 슬러리를 형성한다.

[0218] 또한, 침가된 물에 존재하는 수산화 리튬은 마그네슘 유가물을, 우세한 조건 하에서 본질적으로 물에 불용인, 수산화 마그네슘으로 침전시킴으로써, 용액(이들은 질산 마그네슘으로 존재할 것이다)으로부터 마그네슘 유가물을 제거하는 역할을 한다. 또한, 분해 반응기(11)로부터 고체를 슬러리화 하기 위해 사용된 수용액 중 일부 탄산 리튬의 존재를 포함하는 용액 중에 존재하는 탄산염 이온은, 우세한 조건 하에서 본질적으로 물에 불용인 탄산 칼슘으로서 칼슘 유가물을 침전시킴으로써, 용액(이들은 질산 칼슘으로 존재할 것이다)으로부터 칼슘 유가물을 제거하는 역할을 한다. 또한, 도 3a에 개략적으로 도시된 것은, 각각의 침출 탱크로 공기를 살포시키기 위한 설비이다. 이러한 공기는 수성상에 존재하는 아질산염 이온을 주로 질산염 이온으로 산화시키는 역할을 하며, 이는 이후의 질산리튬 정화 공정을 단순화시켜 보다 효율적이게 한다.



[0220] 침출 탱크(12)의 내용물은 고체-액체 분리 단계로 펌핑된다. 도 3a에 개략적으로 도시된 바와 같이, 이는 회전식 드럼 진공 필터(15)의 형태를 취하지만, 수평 벨트 진공 필터가 사용될 수도 있다. 여과 단계는 필터 케이크의 고형물 농도를 85%의 중량까지 올리고 고온의 세척수를 사용하여 본질적으로 모든 가용물(모든 용해성 리튬 유가물 포함)을 필터 케이크에서 씻어 낸다. 따라서, 여과액은 본질적으로 모든 스포듀민 광석 농축액에서 침출된 리튬 유가물을 포함하지만 현재는 용해성 질산 리튬이다. 본질적으로 용해성인 리튬이 없는 필터 케이크는, 최소한 장기 보관(즉, 찌꺼기)을 위해 안전하게 배치될 수 있다. 케이크는 또한 포틀랜드(Portland) 시멘트 제조용 원료로 사용될 수 있지만, 알루미나와 실리카 유가물의 대부분이, 제올라이트와 유사한 특성으로 많은 산업에서 가치가 있는, 수화 알루미늄 규산염 미네랄 파이로필라이트로 존재할 수 있는 한, 더 매력적인 시장을 찾을 수 있을 것이다.

[0221] 여과액(귀액으로도 지칭됨)은 질산 리튬 결정 장치(13)로 전달된다(펌프, 배관 및 저장 탱크, 도 3a에서는 명료성을 위해 도시되지 않음). 도 3a에 도시된 실시예에서, 이러한 결정화기(13)는, 대기압 이하의 압력에서 증발이 일어나는 것과 함께 및 증기가 가열 칼란드리아(도 3a에서 명료하게 하기 위해 도시되지 않은 증발 용기의 내부 부분)에서 재사용을 위해 재압축되는 것과 함께, 기계적 증기 재압축의 원리에 기초한다. 칼란드리아에서의 수증기 응축은 순수한 공정 수로서, 특히 테일링(Tailings) 여과 유닛(15)에서 형성된 필터 케이크에서 리튬 유가물을 회수하기 위한 공정의 다른 곳에서 재사용하기 위해 응축 및 수집된다. 결정화기(13)의 주요 생성물은 질산리튬의 포화 용액에 있는 질산리튬 결정의 슬러리이고, 아마도 용액 중에 또한 소량의 불순물을 포함한다. 작동 중에, 이러한 슬러리는 결정화기(13)를 통해 순환된다. 이러한 슬러리의 일부는 이러한 주 순환 흐름에서 배출되어, 고체-보울 디캔터 탑입, 또는 스크린-볼 디캔터 탑입, 연속 원뿔형 스크린 탑입, 또는 푸셔 또는 진동 스크린 탑입과 같은, 원심 분리기(14)로 보내진다. 결정 슬러리가 배출되어 탈수 원심 분리기로 공급되는 질량 유속은 결정 생성 장치의 질량 비율(원심 분리기 (14)로부터의 케이크로서)이 새로운 리튬 질산 용액이 결정화기(13)에 공급되는 속도와 일치하도록 설정된다.

[0222] 명확성을 위해 도 3a에는 도시되지 않은 것은, 단위 동작 표시의 질산 리튬 결정 장치(13)에 포함된 설비 및 설비의 추가 항목이다. 예를 들어, (그리고 각 이펙트와 함께, 결정 탈수 원심 분리기) 제2 또는 제3 결정화 이펙트가 있을 수 있고, 원심 분리기(14)에 의해 질산리튬 결정(“퍼스트 스트라이크” 결정)의 내용물을 제거한 용액이 추가의 질산 리튬 “세컨드 스트라이크” 및 “써드 스트라이크”의 생성)의 농축 및 결정화 및 관련 원심 분리기에 의해 형성된 결정의 분리에 적용되어, 대부분의 리튬 유가물이 결정질 질산염으로서 제거된 잔류 용액

이 남게 된다. 세컨드 및 써드 스트라이크에서 얻은 질산 리튬 결정의 순도는 퍼스트 스트라이크보다 낮을 것으로 예상될 수 있다. 순도 규격 이하로 떨어지면, 리튬 결정을 찌꺼기 여과 장치(15)로부터의 귀액에 첨가함으로써 리튬 결정은 재활용될 수 있다. 그러나, 모든 증발기/결정화기 이펙트로부터 생성된 결정 슬러리로부터 분리되어 결합된 결정 질량의 순도는 최종 제품 품질 규격이 충족되도록 하기에 충분하다는 것을 기대할 수 있다. 잔류액 중의 다른 가용성 염, 특히, 나트륨 및 칼륨 이온의 농도는 질산 리튬 결정기(13)의 제1, 제2 및 (존재한다면) 제3 증발기/결정화기 이펙트를 통과하면서 계속 상승할 것이다. 알칼리 금속 질산염의 잔류 농축 용액에서 추가 리튬 유가물을 회수하기 위한 추가 공정이 정당화될 수 있다. 예를 들어, 탄산나트륨(소다회) 및/또는 탄산 칼륨이 잔류 리튬을 거의 녹지 않는 탄산 리튬으로 침전시키는 용액으로서 첨가될 수 있다.

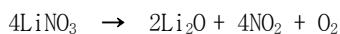
[0223] 탄산나트륨의 첨가 반응은 다음과 같다:



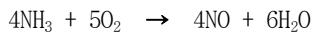
[0225] 탄산리튬 침전물은, 진공 여과 및 뜨거운 물로 세척하는 것과 같은, 통상적인 고체-액체 분리 공정에 의해 제거될 수 있다. 이러한 탄산 리튬은 수량과 순도에 따라 최종 탄산리튬 탄산염에 첨가되거나 분화 반응기(11)로 재순환될 수 있다. 질산나트륨(대안적으로 질산 칼륨, 탄산나트륨 대신 탄산 칼륨을 사용해야 함)은 불모의 용액에 이미 존재하는 질산 나트륨(및/또는 칼륨)에 단순히 첨가될 뿐이다. 생성된 잔여 용액은 리튬의 혼합물이 될 것이다. 나트륨 및 칼륨 질산염; 후자의 비율은 단순히 리튬 유가물을 침전시키기 위해 선택된 칼륨 및 나트륨 탄산염의 비율을 선택함으로써 조정될 수 있다. 일단 증발 건조되고 혼합물의 융점 이상으로 가열되면, 이러한 혼합물은, 특히, 저장 장치를 갖는 태양열 발전소(예를 들어, 화학 전지)의 작업자에 의해 평가될 수 있다. 이러한 혼합물은 분해 반응기(11) 및, 전술한 바와 같은 다른 곳에서, 열 전달 매체로서 공정 /시스템에서 사용될 수 있다.

[0226] LiNO_3 탈수 원심 분리기(14)(도 3a)로부터의 질산리튬 결정의 탈수된 질량은 용융된 질산리튬 보유 탱크(16)(도 3b)로 운반된다. 이러한 탱크의 내용물은 전술한 바와 같이 생성된 용융 질산염 혼합물의 일부를 저장 탱크(16)를 둘러싸고 있는 재킷을 통해 순환시킴으로써 400°C에 가깝게 유지된다. 이러한 온도에서, 염분은 깨끗하고 무색이며 유동성이 매우 높다. 보관 탱크(16)로 들어가서 이어서 용융된 질산리튬에 떨어지는 질산리튬 결정은 곧 녹아서 용융된 질산리튬의 질량에 첨가된다.

[0227] 용융된 질산 리튬은, 필요에 따라, 산화 리튬 로스터(18)로 전달되고, 결정은 600°C를 초과하는 온도, 이상적으로, 750°C의 온도로 급속 가열된다. 도 3b에 도시된 실시예에서, 이러한 로스터는 간접적으로 가열된 회전 가마의 형태를 취한다. 천연 가스는 가마 껍데기의 외부에서 발사되며, 타입 310과 같은 내열성 스테인레스 강으로 만들어진다. 가마의 텁블링 고체(주로 산화 리튬일 것이다) 위에 분무되거나 분배된, 용융된 리튬 질산염이 고체와 접촉하자마자, 용융된 리튬 질산염은 빠르게 가열되어 그 과정에서 분해되어 다음과 같은 반응에 따라 이산화질소와 산소의 방출과 함께 산화 리튬을 형성한다.

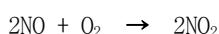


[0229] 도 3B에서, 무수 암모니아와 공기의 혼합물은 백금-로듐 촉매가 장착된 버너(17)에서 연소되는 것으로 도시되고, 연소 생성물, 즉, 수증기, 산화 질소, 및 산소가 결핍된 공기가 질산 리튬의 분해로 인한 산화 질소 및 산소와 혼합된다. 공기 중 암모니아의 촉매 연소에 대한 반응은 다음과 같다:

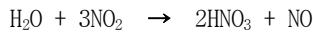


[0231] 소성된 암모니아의 양은, 이러한 폐쇄 공정의 정상적인 작동을 통해, 질산 및 다른 형태의 활성 질소가 손실된 결과로 구성되어야 하는 활성 질소의 양에 따라 달라진다.

[0232] 냉각시 산화 질소는 (예를 들어, 도 3a에 도시된 냉각기를 통해) 연소 가스에 존재하는 자유 산소와 결합하여 이산화질소를 형성한다:



[0234] 반응(5)에 따른 질산 리튬의 분해 및 건조기(11)로부터의 배출 가스에 더하여, 물과 자유 산소를 포함하는 이산화질소는 질산 공장으로 전달된다. 여기서, 이들은 모두 결합되어 질산을 형성하며, 이전의 반응에 따라 산화질소가 이산화질소로 연속적으로 산화되어 형성된다:



[0236] 질산 플랜트(7)는 암모니아의 Ostwald-Process 질산 플랜트 설계 및 건설에 경험이 있는 회사에서 공급받을 수 있다. 그러나, (즉, 소형 버너(17)에서의 암모니아의 연소만을 위해, 많은 축소된 형태를 제외하고) 반응(6)에서 제시된 것과 동일한 방식으로 질소 산화물을 형성하는 암모니아의 촉매 연소에 필요한 대부분의 기반 구조는 요구되지 않을 것이다.

[0237] 질산 플랜트(7)는 하나 이상의 열이 직렬로 배열되고, 각각에 체 트레이(sieve tray) 또는 버블 캡(bubble cap)이 장착되어, 냉각된 질산과 물이 혼합된 혼합물이 연속적으로 순환된다. 이는 빠르게 이산화질소와 산소를 흡수하여 더 많은 질산을 형성하며, 그 농도는 60% 농도의 산이나 그 이상과 같은 정상 상태 조건 하에서 있을 수 있다(바람직한 생성물은 6% 이상의 질산). 질산 플랜트(7)는 별도의 종류 컬럼(도 3b에 도시되지 않음)을 포함할 수도 있고, 여기서, 공장에서 생산 된 비교적 뜸은 질산은, 플랜트의 다른 곳에서 공정수로 사용될 수 있는, 두 개의 스트림(농축산(명목상 68%의 질산) 스트림 및 질산을 거의 포함하지 않는 수성 스트림)으로 나뉘어 진다. 산은 적절한 속도로 배출되고 저장 탱크(도 3b에 도시되지 않음)로 이송되고, 여기서 필요에 따라 분해 반응기(11)로 펌핑될 수 있다.

[0238] 리튬 산화물 로스터(18)에서 형성된 리튬 산화물(lithia) 웨릿은, 일부 가연성 공기(즉, 가마의 상류 부분에서 천연 가스의 연소를 지원하기 위해 사용될 공기)가 먼저 가마의 외부 쉘을 통과하도록 배열됨으로써, 가마의 영역에서 부분적으로 냉각되어, 그 내부를 통과하는 고체가 냉각된다. 이후에, 순수한 리튬 산화물(lithia)의 부분적으로 냉각된 프릴(prill)은 리튬 산화물 슬래커(slaker)(19)에서 급냉된다. 이와 관련하여, 제어된 양의 종류수가 슬래커(19)에 첨가된다(예를 들어, 증발기/결정기(13)로부터의 응축액을 포함). 여기서, 제어된 양의 종류수는 리튬 수산화물로 전환된다.



[0240] 이러한 공정은 발열성이 강하므로 순환 냉각수를 사용하여 용기를 지속적으로 냉각할 수 있다(도 3b에 도시되지 않음). 저장 탱크(19)에 첨가되는 물의 양은, 반응(9)에 따라 원하는 양의 산화 리튬을 용해시키고 모든 것을 수산화물로 전환시키기에 충분하고, 이러한 수산화 리튬을 용액으로 완전히 취하여 수산화 리튬의 거의 포화된 용액을 형성한다.

[0241] 이후에, 이러한 수산화 리튬의 포화 용액은 수산화 리튬 결정 장치(20)로 전달된다. 이는, 도 3b에 도시된 실시 예에서, 기계식 증기 재압축 타입으로도 개략적으로 도시되어 있다. 여기서, 약간의 수증기가 끓어서 수산화 리튬 일 수화물인 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 의 일부 결정이 현 포화 수산화 리튬 용액에서 혼탁액으로 형성된다. 끓여진 물의 양은, 제조된 수산화 리튬 일 수화물 결정의 양이 특정 계약된 수요를 충족시키는 데 필요한 수산화 리튬의 양과 일치하도록, 주의 깊게 조절된다. 이러한 슬러리의 적절한 비율이 결정화기(20)로부터 회수되어 원심 분리기(21)로 보내진다. 도 3b의 실시예에서, 원심 분리기는 연속 원추형 스크린 타입이지만, 고체-솔벤트 디캔터 타입, 또는 스크린 볼 디캔터 타입, 또는 푸셔 또는 진동 스크린 타입일 수 있다. 원심 분리기에 의해 생성된 고체 결정질 케이크는 (도 3b에서 명료성을 위해 도시되지 않은 장비를 통해) 추가로 가공될 수 있다. 첫째, 고체 결정질 케이크가 견조된 다음 배송될 수 있도록 포장될 수 있다. 대안적으로, 고체 결정질 케이크는, 당업자가 공지된 공정을 이용하여 결정화수를 제거하기 위해, 추가로 가열될 수 있다. 예를 들어, 감압 조건을 사용하고 적어도 160°C의 온도로 가열하여 결정수를 제거하여 무수 리튬 하이드레이트 생성물을 생성시킴으로써 제조될 수 있다. 증류되어 증발된 수증기는 수집되고 응축되어 총 공정의 다른 곳에서 사용할 수 있는 추가 순수한 공정수를 생산할 수 있다.

[0242] 원심 분리 농축물/여과액, 포화 수산화 리튬 용액은 다른 피복 탱크(22)에 수집된다. 여기서, 적은 공정수와 탱크(22)로 들어가는 다른 액체 스트림이 첨가되어 용액을 희석하므로 용액으로부터 수산화 리튬의 결정화가 진행될 위험이 없다. 이러한 탱크(22)로부터, 다음과 같이 별도의 펌프를 사용하여 수산화 리튬 용액을 펌핑한다:

- 침출 탱크(12)(도 3a)로, 건조기(11)로부터의 생성물 스트림 중의 잔류 잉여 질산을 중화하기에 충분한 양에서, 즉, 침출 탱크(12) 내의 pH를 8 내지 11로 증가시킨다.

[0244] • 펌프(23)를 사용하여 연도 가스 세정기(30)에 잔류량을 보내고, 거기에서 연도 가스에 함유 된 이산화탄소를 흡수하여 탄산 리튬으로 전환시킨다.

[0245] 세정기(30)를 통해 순환하는 상대적으로 농축된 수산화 리튬 용액과 연도 가스에 함유된 이산화탄소 사이의 반

응은 다음과 같이 나타낼 수 있다:



[0247] 순환 슬러리(순환은 펌프(23)에 의해 유지됨)의 온도는 리튬 바이카보네이트가 형성되지 않도록 60°C 이상, 바람직하게는, 80°C 이상의 온도로 유지된다. 탄산 리튬은 수산화 리튬보다 훨씬 덜 녹기 때문에, 반응(10)에 따라 형성되는 대부분의 탄산 리튬은 탄산 리튬의 순수한 결정으로 침전된다. 이들은 수산화 리튬 용액(또한 용액 중에 일부 탄산 리튬을 더한 것) 내의 탄산 리튬 슬러리의 성분으로서 세정기(30)를 통해 순환된다. 이러한 순환 중에, 탄산 리튬 결정은 크기가 커지는 경향이 있다. 슬러리가 순환함에 따라, 슬러리는 분급 장치를 통과하고, 도 3b에 개략적으로 도시된 Li_2CO_3 결정 분급기(24)는 더 큰 결정을 분류하고 이들을 고밀도의 슬러리에 스피곳(spigot) 생성물로서 농축시킨다. 대부분의 용액 및 탄산 리튬의 더 미세한 결정을 포함하는 나머지 슬러리는 수용 탱크(22)를 거쳐 세정기(30)로 복귀한다.

[0248] 스피곳(spigot) 생성물은 Li_2CO_3 결정 탈수 장치(25)로 전달되고, 일 실시예에서는, 고체 보울 디캔터 원심 분리기(또는 도 3b에 도시된 실시예에서, 진공 드럼 필터)이다. 생산된 순수 탄산 리튬의 고체 케이크는 고객에게 판매 조건에 따라 필요에 따라 건조, 분쇄, 및 포장된다.

[0249] 리튬 산화물의 나머지는 리튬 금속으로 전환될 수 있다. 이러한 공정이 편리하게 산화 탄소를 생성한다는 사실 외에도, 카본 열 환원 공정을 위한 필수 전구체이다. 사용될 특정 기술은, 다른 곳(예: 미국 특허 제 9,090,954호, 또는 잠재적으로, 미국 특허 제 4,147,534호, 및 미국 특허 제 4,200,264호)에 공개된 플랜트 및 공정을 포함할 것이다.

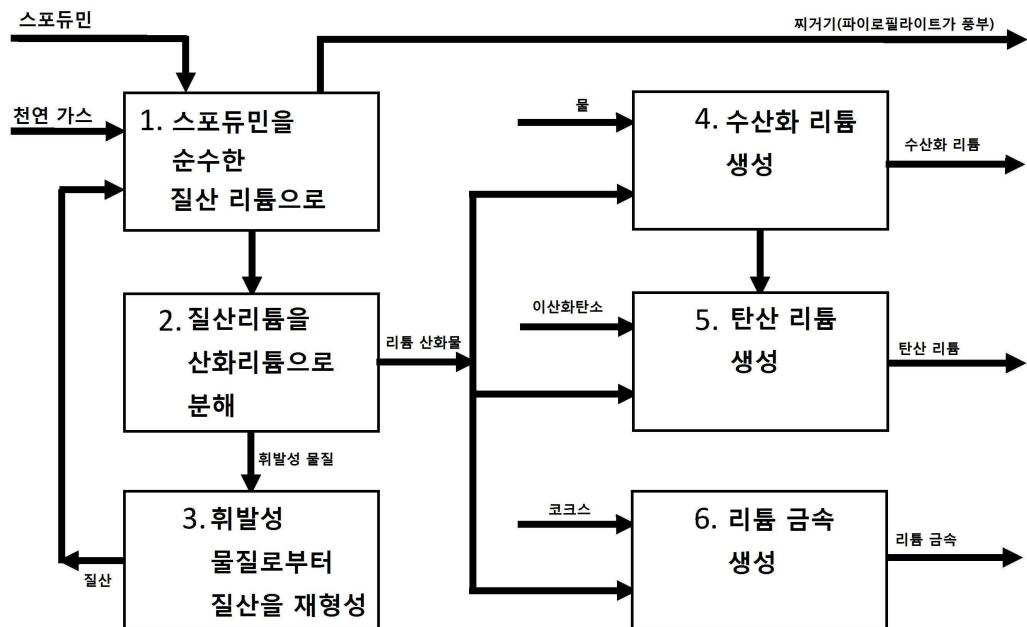
추가 변형

[0251] 스포듀민의 특성은, 원래의 (α) 또는 활성화된 (β) 형태 이전 간에, 위의 방법과 시스템의 변형이 적절할 수 있는 정도까지는 다를 수 있음을 이해해야 한다. 특히, 서비스 및 유털리티의 제공, 폐열의 효율적인 활용, 물의 보전, 및 모든 폐수의 최소화를 위해 양호한 엔지니어링 관행에 따라 전체 공정에 다른 단위 공정이 포함될 수 있다.

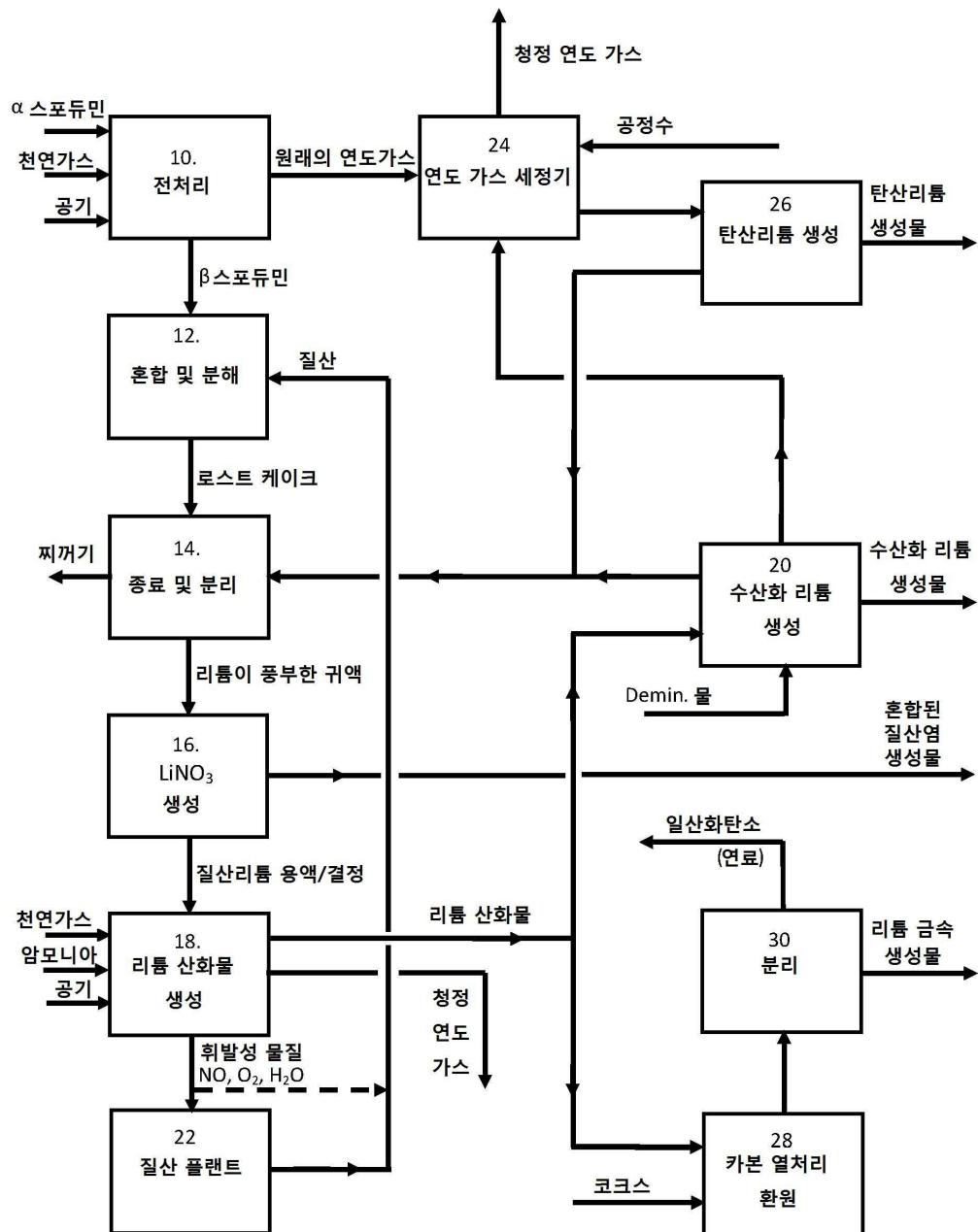
[0252] 다음의 청구 범위에서, 전술한 서술에서, 명시적인 언어 또는 필요한 의미로 인해 문맥이 달리 요구하는 경우를 제외하고, 단어 "포함하는(comprise)," 및 "포함하는(comprises)," 또는 "포함하는(comprising)"과 같은 변형은 포괄적인 의미로, 즉, 명시된 특징의 존재를 지정하기 위해 사용되지만 다른 특징의 존재 또는 추가를 배제하지 않도록 사용된다.

도면

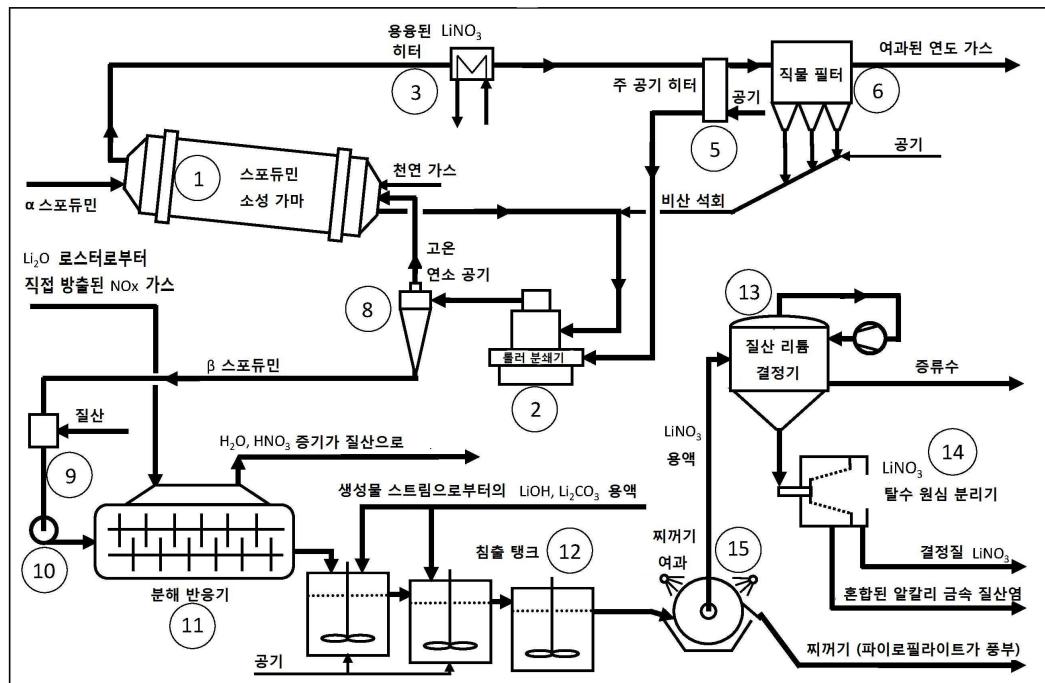
도면1



도면2



도면3a



도면3b

