



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110331417 A

(43)申请公布日 2019.10.15

(21)申请号 201910480277.1

(22)申请日 2015.02.24

(30)优先权数据

61/943700 2014.02.24 US

61/943,700 2014.02.24 US

(62)分案原申请数据

201580015620.5 2015.02.24

(71)申请人 内玛斯卡锂业有限公司

地址 加拿大魁北克省魁北克市盖乐都帕莱
斯一楼德拉街450号,邮编G1K3X2

(72)发明人 让·弗朗索瓦·马尼昂

盖伊·布拉沙 尼古拉斯·拉罗什

盖瑞·皮尔斯

史蒂芬·查尔斯·麦基

麦考拉斯·格莱德考瓦斯

皮特·西蒙斯 J·大卫·詹德斯

吉纳维芙·克雷顿

皮埃尔·布沙尔

(74)专利代理机构 北京锺维联合知识产权代理
有限公司 11579

代理人 罗银燕

(51)Int.Cl.

C25C 1/02(2006.01)

C22B 1/02(2006.01)

C22B 26/12(2006.01)

C22B 3/04(2006.01)

C01D 15/06(2006.01)

C01D 15/02(2006.01)

C01D 15/00(2006.01)

B01D 61/42(2006.01)

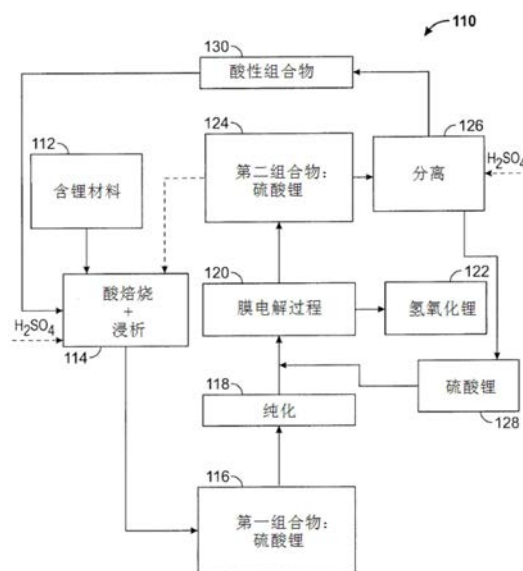
权利要求书6页 说明书18页 附图7页

(54)发明名称

处理含锂材料的方法

(57)摘要

本公开涉及用于从含碱材料提取钠和/或钾的方法,所述方法包括在适合于获得包含钠化合物和/或钾化合物的含水组合物的条件下,浸析硫酸氢钠和/或硫酸氢钾焙烧的含碱材料。



1. 用于从含碱材料提取钠和/或钾的方法,所述方法包括在适合于获得包含钠化合物和/或钾化合物的含水组合物的条件下,浸析硫酸氢钠和/或硫酸氢钾焙烧的含碱材料。

2. 如权利要求1所述的方法,其中通过包括以下的方法制备所述硫酸氢钠或硫酸氢钾焙烧的含碱材料:

将所述含碱材料与包含硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的含水组合物混合,并从而获得混合物;以及

在合适的条件下焙烧所述混合物以获得所述硫酸氢钠和/或硫酸氢钾焙烧的含碱材料。

3. 如权利要求2所述的方法,其中包含硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述含水组合物中的所述硫酸氢钠和/或硫酸氢钾与所述含碱材料中的钠和/或钾之间的摩尔比是约0.5:1至约4:1。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的方法,其中包含硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述含水组合物还包含硫酸。

5. 如权利要求4所述的方法,其中包含硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述含水组合物中的所述硫酸与所述含碱材料中的钠和/或钾之间的摩尔比是约0.5:1至约4:1。

6. 如权利要求4所述的方法,其中基于所述含碱材料中的钠和/或钾的量,存在化学计量过量约10%至约40%的所述硫酸。

7. 如权利要求4所述的方法,其中基于所述含碱材料中的钠和/或钾的量,存在化学计量过量约20%至约40%的所述硫酸。

8. 如权利要求4所述的方法,其中基于所述含碱材料中的钠和/或钾的量,存在化学计量过量约55%至约60%的所述硫酸。

9. 如权利要求2至8中任一项所述的方法,其中将所述混合物于约200℃至约325℃的焙烧温度焙烧。

10. 如权利要求2至8中任一项所述的方法,其中将所述混合物于约150℃至约400℃的焙烧温度焙烧。

11. 如权利要求2至8中任一项所述的方法,其中将所述混合物于约200℃至约300℃的焙烧温度焙烧。

12. 如权利要求2至11中任一项所述的方法,其中将所述混合物于所述焙烧温度焙烧约10分钟至约24小时。

13. 如权利要求2至11中任一项所述的方法,其中将所述混合物于所述焙烧温度焙烧约15分钟至约2小时。

14. 如权利要求1至13中任一项所述的方法,其中所述含碱材料是含碱的矿石。

15. 如权利要求1至14中任一项所述的方法,其中将所述硫酸氢钠和/或硫酸氢钾焙烧的含碱材料用水浸析以获得包含所述钠化合物和/或钾化合物的所述含水组合物。

16. 如权利要求1至15中任一项所述的方法,其中所述含碱材料还包含可浸出的金属杂质,并且将包含钠化合物和/或钾化合物的所述含水组合物在适合于将至少一部分的所述可浸出的金属杂质从包含钠化合物和/或钾化合物的所述含水组合物移除的条件下进一步处理。

17. 如权利要求1至16中任一项所述的方法,其中包含钠化合物和/或钾化合物的所述

含水组合物是包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的含水组合物。

18. 如权利要求17所述的方法,其中所述包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的含水组合物是包含硫酸钠和/或硫酸钾的第一含水组合物。

19. 如权利要求17所述的方法,还包括在合适的条件下,使包含硫酸钠和/或硫酸钾的所述第一含水组合物进行膜电解过程,用于将所述硫酸盐至少部分转化为氢氧化钠和/或氢氧化钾,并获得包含硫酸钠和/或硫酸钾的第二含水组合物。

20. 如权利要求19所述的方法,还包括增加所述第二含水组合物中的酸的浓度。

21. 如权利要求20所述的方法,还包括将包含硫酸钠和/或硫酸钾的所述第二含水组合物用作酸性含水组合物,以与所述含碱材料混合并获得所述混合物。

22. 如权利要求20所述的方法,其中所述方法包括通过将水从所述第二含水组合物移除来增加所述第二含水组合物中的酸的浓度。

23. 如权利要求20所述的方法,其中通过将所述第二含水组合物加热实现所述酸的浓度的增加。

24. 如权利要求23所述的方法,其中将所述第二含水组合物于约100℃至约300℃的温度加热。

25. 如权利要求23所述的方法,其中将所述第二含水组合物于约110℃至约130℃的温度加热。

26. 如权利要求23所述的方法,其中将所述第二含水组合物于约115℃至约125℃的温度加热。

27. 如权利要求24至26中任一项所述的方法,其中将所述第二含水组合物减压或真空下加热。

28. 如权利要求24至26中任一项所述的方法,其中将所述第二含水组合物在大气压力下加热。

29. 如权利要求20所述的方法,其中通过膜脱水法、通过反渗透膜法或通过添加一些酸实现所述酸的浓度增加。

30. 如权利要求20至29中任一项所述的方法,其中将水从所述第二含水组合物移除引起硫酸钠和/或硫酸钾的一水合物的沉淀。

31. 如权利要求20至29中任一项所述的方法,其中将水从所述第二含水组合物移除引起硫酸钠和/或硫酸钾的一水合物的基本上选择性沉淀。

32. 如权利要求20至29中任一项所述的方法,其中将水从所述第二含水组合物移除引起硫酸钠和/或硫酸钾的一水合物的结晶。

33. 如权利要求20至29中任一项所述的方法,其中所述方法包括通过将水从所述第二含水组合物移除增加所述第二含水组合物中的酸的浓度,从而基本上选择性地沉淀硫酸钠和/或硫酸钾。

34. 如权利要求30至33中任一项所述的方法,还包括进行固液分离以回收所述硫酸钠和/或硫酸钾,从而获得所述硫酸钠和/或硫酸钾以及酸性组合物。

35. 如权利要求30至33中任一项所述的方法,还包括在约15℃至约130℃的温度下进行固液分离以回收所述硫酸钠和/或硫酸钾,从而获得所述硫酸钠和/或硫酸钾以及酸性组合物。

36. 如权利要求30至33中任一项所述的方法,还包括在约25℃至约125℃的温度下进行固液分离以回收所述硫酸钠和/或硫酸钾,从而获得所述硫酸钠和/或硫酸钾以及酸性组合

物。

37. 如权利要求30至33中任一项所述的方法,还包括进行固液分离以回收所述硫酸钠和/或硫酸钾,从而获得所述硫酸钠和/或硫酸钾以及酸性含水组合物,所述酸性含水组合物有效地用于与含碱材料混合。

38. 如权利要求30至33中任一项所述的方法,还包括在约15℃至约130℃的温度下进行固液分离以回收所述硫酸钠和/或硫酸钾,从而获得所述硫酸钠和/或硫酸钾以及酸性含水组合物,所述酸性含水组合物有效地用于与含碱材料混合。

39. 如权利要求30至33中任一项所述的方法,还包括在约25℃至约125℃的温度下进行固液分离以回收所述硫酸钠和/或硫酸钾,从而获得所述硫酸钠和/或硫酸钾以及酸性含水组合物,所述酸性含水组合物有效地用于与含碱材料混合。

40. 如权利要求19至39中任一项所述的方法,其中所述方法包括从所述第二含水组合物回收硫酸钠和/或硫酸钾的一水合物形式的硫酸钠和/或硫酸钾,并将所述硫酸钠和/或硫酸钾再利用于所述膜电解过程。

41. 如权利要求20至40中任一项所述的方法,其中所述酸是 H_2SO_4 。

42. 如权利要求19至41中任一项所述的方法,其中在所述膜电解过程期间,所述硫酸钠和/或硫酸钾和/或硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的组合物的pH是酸性的。

43. 如权利要求19至41中任一项所述的方法,其中所述膜电解过程包括两室的单级或双极膜电解过程;三室的单级或双极膜电解过程;或两室的单级或双极膜电解过程和三室的单级或双极膜电解过程的组合。

44. 如权利要求42所述的方法,其中所述膜电解过程包括两室的单级或双极膜电解过程。

45. 如权利要求42所述的方法,其中所述膜电解过程包括三室的单级或双极膜电解过程。

46. 如权利要求42所述的方法,其中所述膜电解过程包括两室的单级或双极膜电解过程和三室的单级或双极膜电解过程的组合。

47. 如权利要求42所述的方法,其中所述膜电解过程包括三室的单级或双极膜电解过程,并且其中在所述三室的单级或双极膜电解过程期间,将所述pH至少基本上维持在约2至约4的值。

48. 如权利要求42所述的方法,其中所述膜电解过程包括两室的单级或双极膜电解过程,并且其中进行所述硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾向氢氧化钠和/或氢氧化钾的转化,直到所述硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的组合物的所述pH为约0.1至约2.0的值。

49. 如权利要求42所述的方法,其中所述膜电解过程包括两室的单级或双极膜电解过程,并且其中进行所述硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾向氢氧化钠和/或氢氧化钾的转化,直到所述硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的组合物的所述pH为约0.4至约1.0的值。

50. 如权利要求19至41中任一项所述的方法,其中在所述膜电解过程期间,所述硫酸

钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的组合物的pH是碱性的。

51. 如权利要求50所述的方法,其中所述膜电解过程包括两室的单级或双极膜电解过程;三室的单级或双极膜电解过程;或两室的单级或双极膜电解过程和三室的单级或双极膜电解过程的组合。

52. 如权利要求50所述的方法,其中所述膜电解过程包括两室的单级或双极膜电解过程。

53. 如权利要求50所述的方法,其中所述膜电解过程包括三室的单级或双极膜电解过程。

54. 如权利要求50所述的方法,其中所述膜电解过程包括两室的单级或双极膜电解过程和三室的单级或双极膜电解过程的组合。

55. 如权利要求50所述的方法,其中所述膜电解过程包括三室的单级或双极膜电解过程,并且其中在所述三室的单级或双极膜电解过程期间,将所述pH至少基本上维持在约10至约12的值。

56. 如权利要求50所述的方法,其中所述膜电解过程包括三室的单级或双极膜电解过程,并且其中在所述三室的单级或双极膜电解过程期间,将所述pH至少基本上维持在约10.5至约12.5的值。

57. 如权利要求19至56中任一项所述的方法,其中包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第二含水组合物中的所述硫酸氢钠/硫酸氢钾与所述硫酸钠/硫酸钾之间的摩尔比是至少约3:2。

58. 如权利要求19至56中任一项所述的方法,其中包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第二含水组合物中的所述硫酸氢钠/硫酸氢钾与所述硫酸钠/硫酸钾之间的摩尔比是至少约9:1。

59. 如权利要求19至56中任一项所述的方法,其中包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第二含水组合物中的所述硫酸氢钠/硫酸氢钾与所述硫酸钠/硫酸钾之间的摩尔比是约3:2至约99:1。

60. 如权利要求19至56中任一项所述的方法,其中包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第二含水组合物包含硫酸氢钠和/或硫酸氢钾,并且所述方法还包括在适合于将至少一部分的所述硫酸氢钠和/或硫酸氢钾转化为硫酸钠和/或硫酸钾的条件下向一部分包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第二含水组合物添加碱。

61. 如权利要求60所述的方法,其中所述碱包括氢氧化钙、氧化钙和/或碳酸钙。

62. 如权利要求18所述的方法,其中包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第一含水组合物中的所述硫酸钠/硫酸钾与所述硫酸氢钠/硫酸氢钾之间的摩尔比是至少约9:1。

63. 如权利要求18所述的方法,其中包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第一含水组合物中的所述硫酸钠/硫酸钾与所述硫酸氢钠/硫酸氢钾之间的摩尔比是至少约19:1。

64. 如权利要求18所述的方法,其中包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第一含水组合物中的所述硫酸钠/硫酸钾与所述硫酸氢钠/硫酸氢钾之间的摩尔比是至少约99:1。

65. 如权利要求19所述的方法,其中包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第二含水组合物中的所述硫酸氢钠/硫酸氢钾与所述硫酸钠/硫酸钾之间的摩尔比是至少约3:2。

66. 如权利要求19所述的方法,其中包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第二含水组合物中的所述硫酸氢钠/硫酸氢钾与所述硫酸钠/硫酸钾之间的摩尔比是至少约9:1。

67. 如权利要求19所述的方法,其中包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第二含水组合物中的所述硫酸氢钠/硫酸氢钾与所述硫酸钠/硫酸钾之间的摩尔比是至少约19:1。

68. 如权利要求19所述的方法,其中包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第二含水组合物中的所述硫酸氢钠/硫酸氢钾与所述硫酸钠/硫酸钾之间的摩尔比是至少约99:1。

69. 如权利要求2或3所述的方法,其中所述焙烧和所述浸析在单一的装置中进行。

70. 如权利要求2或3所述的方法,其中所述焙烧在第一装置中进行,以及所述浸析在第二装置中进行。

71. 如权利要求19所述的方法,其中所述方法包括在合适的条件下,使包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第一含水组合物进行膜电解过程,以将所述硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾以约30%至约60%的转化率部分转化为氢氧化钠和/或氢氧化钾,并获得包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的第二含水组合物;并且将包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第二含水组合物用作包含硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述含水组合物,用于与所述含碱材料混合并获得所述混合物。

72. 如权利要求19所述的方法,其中所述方法包括在合适的条件下,使包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第一含水组合物进行膜电解过程,以将所述硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾以约40%至约60%的转化率部分转化为氢氧化钠和/或氢氧化钾,并获得包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的第二含水组合物;并且将包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第二含水组合物用作包含硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述含水组合物,用于与所述含碱材料混合并获得所述混合物。

73. 如权利要求19所述的方法,其中所述方法包括在合适的条件下,使包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第一含水组合物进行膜电解过程,以将所述硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾以约45%至约55%的转化率部分转化为氢氧化钠和/或氢氧化钾,并获得包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的第二含水组合物;并且将包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第二含水组合物用作包含硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述含水组合物,用于与所述含碱材料混合并获得所述混合物。

74. 如权利要求19所述的方法,其中所述方法包括在合适的条件下,使包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第一含水组合物进行膜电解过程,以将所述硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾以约40%至约50%的转化率部分转化为氢氧化钠和/或氢氧化钾,并获得包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的第二含水组合物;并且将包含硫酸钠、硫酸钾、硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述第二含水组合物用作包含硫酸氢钠和/或硫酸氢钾的所述含水组合物,用于与所述含碱材料混合并获得所述混合物。

75. 如权利要求19和71至74中任一项所述的方法,其中所述膜电解过程是电解的过程。
76. 如权利要求19和71至74中任一项所述的方法,其中所述膜电解过程是电渗析的过程。

处理含锂材料的方法

[0001] 本申请是第201580015620.5号中国专利申请的分案申请,并且本申请要求于2014年2月24日提交的US 61/943,700的优先权,将其通过引用整体在此并入。

[0002] 本公开涉及用于从含锂材料提取锂的方法。

[0003] 用于从含锂材料提取锂的方法是已知的,其包括浸析酸焙烧的含锂材料。例如,在此类方法中,在诸如硫酸的酸的存在下焙烧含锂材料,以获得酸焙烧含锂材料,然后可以从所述酸焙烧的含锂材料提取锂。

[0004] 根据本公开的方面,提供用于从含锂材料提取锂的方法,所述方法包括在适合于获得包含锂化合物的含水组合物的条件下浸析硫酸氢锂焙烧的含锂材料。

[0005] 根据本公开的另一方面,提供用于制备氢氧化锂的方法,所述方法包括:

[0006] 通过根据本公开的方法所述的从含锂材料提取锂的方法获得包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第一含水组合物;以及

[0007] 在合适的条件下,使包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第一含水组合物进行膜电解过程,用于将硫酸锂和/或硫酸氢锂至少部分转化为氢氧化锂。

[0008] 根据本公开的另一方面,提供用于制备氢氧化锂的方法,所述方法包括:

[0009] 通过根据本公开的方法所述的从含锂材料提取锂的方法获得包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第一含水组合物;

[0010] 在合适的条件下,使包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第一含水组合物进行膜电解过程,用于将硫酸锂和/或硫酸氢锂至少部分转化为氢氧化锂,并获得包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物;以及

[0011] 将包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物用作根据本公开所述的方法中的包含硫酸氢锂的含水组合物。

[0012] 根据本公开的另一方面,提供用于制备氢氧化锂的方法,所述方法包括:

[0013] 将含锂材料与包含硫酸氢锂的含水组合物混合,并且从而获得混合物;

[0014] 在合适的条件下焙烧混合物以获得硫酸氢锂焙烧的含锂材料;

[0015] 在适合于获得包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第一含水组合物的条件下浸析硫酸氢锂焙烧的含锂材料;

[0016] 在合适的条件下,使包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第一含水组合物进行膜电解过程,用于将硫酸锂和/或硫酸氢锂至少部分转化为氢氧化锂,并获得包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物;以及

[0017] 将包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物用作包含硫酸氢锂的含水组合物,用于与含锂材料混合并获得混合物。

[0018] 据发现,通过使用本公开的方法,用硫酸氢锂代替硫酸是可能的。还发现,例如,降低与使用酸试剂即硫酸相关的成本是可能的。事实上,在某种情况下,使在膜电解过程(如将硫酸锂部分转化为氢氧化锂)中获得的硫酸氢锂再循环以从含锂材料提取锂是可能的。据发现,通过使用本公开的方法,在酸性组合物的形式下轻易地回收硫酸是可能的,可将所述酸性组合物用于处理含锂材料和/或从第二含水组合物回收硫酸锂,并且将其再用于

膜电解过程。例如,通过使用此类方法,可以基本上选择性地沉淀硫酸锂一水合物($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)并因此将其容易回收和再利用。

[0019] 根据本公开的另一方面,提供用于制备氢氧化锂的方法,所述方法包括:在合适的条件下,使包含硫酸锂的第一含水组合物进行膜电解过程,用于将硫酸锂至少部分转化为氢氧化锂并获得包含硫酸锂的第二含水组合物;

[0020] 任选地增加第二含水组合物中的酸的浓度;以及

[0021] 使用包含硫酸锂的第二含水组合物用于与含锂材料混合。

[0022] 根据本公开的另一方面,提供用于制备氢氧化锂的方法,所述方法包括:

[0023] 将含锂材料与任选地包含硫酸锂的酸性含水组合物混合,并且从而获得混合物;

[0024] 在合适的条件下焙烧混合物以获得焙烧含锂材料;

[0025] 在适合于获得包含硫酸锂的第一含水组合物的条件下浸析焙烧的材料;

[0026] 在合适的条件下,使包含硫酸锂的第一含水组合物进行膜电解过程,用于将硫酸锂至少部分转化为氢氧化锂,并获得包含硫酸锂的第二含水组合物;以及

[0027] 任选地增加第二含水组合物中的酸的浓度;以及

[0028] 将包含硫酸锂的第二含水组合物用作任选地包含硫酸锂的酸性含水组合物,用于与含锂材料混合并获得混合物。

[0029] 根据本公开的另一方面,提供用于制备氢氧化锂的方法,所述方法包括:在合适的条件下,使包含硫酸锂的第一含水组合物进行膜电解过程,用于将硫酸锂至少部分转化为氢氧化锂,并获得包含硫酸锂的第二含水组合物;以及

[0030] 任选地增加第二含水组合物中的酸的浓度;以及

[0031] 将硫酸锂从第二含水组合物回收,并将其再用于膜电解过程。

[0032] 据发现,通过使用本公开的方法,在酸性组合物的形式下,容易回收硫酸是可能的,可将所述酸性组合物用于处理含锂材料和/或将硫酸锂从第二含水组合物回收,并将其再用于膜电解过程。例如,通过使用此类方法,可以基本上选择性地沉淀硫酸锂一水合物($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),并且因此将其容易回收并再利用。

[0033] 根据本公开的另一方面,提供用于处理膜电解过程的包含硫酸锂的含水组合物的方法,所述过程包括在适合于基本上选择性地沉淀硫酸锂一水合物的条件下,将水从膜电解过程的含水组合物移除。

[0034] 根据本公开的另一方面,提供用于从含碱材料提取碱的方法,所述方法包括在适合于获得包含碱性化合物的含水组合物的条件下,浸析碱性硫酸氢盐焙烧的含碱材料材料。

[0035] 在下述附图中,其仅以示例的方式展示本公开的多种实施方案:

[0036] 图1是本公开的实施方案所述的方法的示意图;

[0037] 图2和图3是用于氢氧化碱生产的累积电流效率作为导电量的函数图;

[0038] 图4是本公开的另一实施方案所述的方法的示意图;

[0039] 图5和图6是从分离步骤回收的沉淀晶体的XRD分析;以及

[0040] 图7是基于质量基础在分离步骤的硫酸锂回收率作为大气压力下移除的水的函数图。

[0041] 除非另有指示,本文所描述的定义和实例意图适用于它们所适合的本文所描述的

本公开的所有实施方案和方面,这将是本领域技术人员所理解的。

[0042] 如本公开所用,单数形式“a(一个/一种)”、“an(一个/一种)”和“the(所述)”包括复数参照,除非上下文另有明确指示。例如,包括“一种含锂材料”的实施方案应被理解为呈现具有一种含锂材料,或两种或更多种另外的含锂材料的某些方面。

[0043] 在包含“另外的”或“第二”组分如另外的或第二含锂材料的实施方案中,本文使用的第二组分不同于其它组分或第一组分。“第三”组分不同于其它、第一和第二组分,以及进一步枚举的和“另外的”组分同样地不同。

[0044] 在本公开的范围的理解中,本文使用的术语“包含”及其衍生物旨为开放式的术语,其指定规定特征、元素、组分、组、整数和/或步骤的存在,但不排除其它未列明的特征、元素、组分、组、整数和/或步骤的存在。上述还适用于具有类似含义如术语“包括”、“具有”及其衍生物的词语。本文使用的术语“组成”及其衍生物旨为封闭式术语,其指定规定的特征、元素、组分、组、整数和/或步骤的存在,但排除其它未列明的特征、元素、组分、组、整数和/或步骤的存在。本文使用的术语“基本上由...组成”旨在指定规定的特征、元素、组分、组、整数、和/或步骤以及实质上不影响特征、元素、组分、组、整数和/或步骤的基本特征和新特征的存在。

[0045] 本文使用的程度的术语,如“约”和“大约”,意指修饰术语的合理偏差量,使目标结构未显著变化。这些程度的术语应被解释为包括修饰术语的至少 $\pm 5\%$ 或至少 $\pm 10\%$ 的偏差,如果该偏差将不否定其修饰词语的含义的话。

[0046] 本文使用的术语“合适的”意指选择的特定条件将取决于待进行的具体操纵或操作,但选择将在本领域技术人员的技能内。本文所描述的所有方法应在足以提供期望产物的条件下进行。本领域技术人员将理解,当可应用时,可以改变所有反应条件,包括例如,反应时间、反应温度、反应压力、反应物比例、流速、反应物纯度、电流密度、电压、电极材料、浓度、H、氧化还原电势、单元面积、膜使用的类型、以及再循环率以优化期望产物的产率,并且这在他们完成此改变的技能内。

[0047] 本文使用的术语“膜电解过程”指例如利用离子交换膜和电位差作为离子种类驱动力的过程。膜电解过程可以是例如(膜)电渗析或(膜)电解。例如,膜电解过程可以是膜电解。

[0048] 本文使用的表述“至少基本上维持”,当提及在本公开的方法或其部分(例如膜电解过程)期间维持pH或pH范围的值时,指在所述方法或其部分期间将pH或pH范围的值维持至少75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%或99%的时间。

[0049] 本文使用的表述“至少基本上维持”,当提及在本公开的方法或其部分(例如膜电解过程)期间维持电压或电压范围的值时,指在所述方法或其部分期间将电压或电压范围的值维持至少75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%或99%的时间。

[0050] 本文使用的表述“至少基本上维持”,当提及在本公开的方法或其部分(例如膜电解过程)期间维持电流效率或电流效率范围的值时,指在所述方法或其部分期间将电流效率或电流效率范围的值维持至少75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%或99%的时间。

[0051] 本文使用的表述“至少基本上维持”,当提及在本公开的过程或其部分(例如膜电解过程)期间维持浓度或浓度范围的值时,指在所述过程或其部分期间将浓度或浓度范围

的值维持至少75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%或99%的时间。

[0052] 本文使用的表述“至少基本上维持”，当提及在本公开的方法或其部分(例如膜电解过程)期间维持温度或温度范围的值时，指在所述方法或其部分期间将温度或温度范围的值维持至少75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%或99%的时间。

[0053] 本公开的方法的示例性流程图在图1中显示。在其中示例的方法10用于制备氢氧化锂。参照图1，在其中示例的方法中，可以将含锂材料12(如诸如 β -锂辉石的含锂矿石)与包含硫酸氢锂和/或硫酸锂的含水组合物混合以获得混合物。在焙烧和浸析步骤14中，然后在合适的条件下，可以焙烧混合物以获得硫酸氢锂焙烧的含锂材料和/或焙烧的含锂材料，然后可将其在在适合于获得包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第一含水组合物16(如包含硫酸锂的第一含水组合物)的条件下浸析。然后可对包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第一含水组合物16进行纯化18，例如移除已被浸入第一含水组合物的至少部分金属杂质或非金属杂质(例如Si及其衍生物)，然后在合适的条件下，使其进行膜电解过程20(如两室的单级或双极膜电解过程，三室的单级或双极膜电解过程，两室的单级或双极膜电解过程和三室的单级或双极膜电解过程的组合)，用于将硫酸锂和/或硫酸氢锂至少部分转化为氢氧化锂22，并获得包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物24。然后可将包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物24用作包含硫酸氢锂的含水组合物，用于与含锂材料12(如诸如 β -锂辉石的含锂矿石)混合以获得混合物。如可从图1看出，可以添加一些额外的 H_2SO_4 。例如，可向第二组合物添加 H_2SO_4 。例如，当使用第二组合物作为酸和硫酸氢锂的来源时，可以仅在进行焙烧之前添加 H_2SO_4 。

[0054] 例如，可以如标题为“制备氢氧化锂的方法”的PCT申请W0 2013/159194所述实施纯化18，将其内容通过引用并入。

[0055] 本公开的方法的其它示例性流程图在图4中显示。在其中示例的方法110用于制备氢氧化锂，并且与图1中示例的方法10类似。图4的方法中的一些步骤(112、114、116、118、120、122和124)与图1的方法中存在的一些步骤类似(12、14、16、18、20、22和24)。可任选地稍稍改变第一组合物(参见16与116)和第二组合物(参见24与124)的内容。例如，在步骤116中，获得的第一组合物包含硫酸锂以及任选地硫酸氢锂。而且，步骤124中获得的第二组合物包含硫酸锂以及任选地硫酸氢锂。除了第一和第二组合物的内容的此类特性以及步骤126、128和130与图1的方法不具有等同性以外，这两种方法完全类似。关于分离步骤126，发现此步骤是可选的，代替将第二组合物简单再利用为焙烧步骤114(参见步骤124和114之间的虚线)。在分离步骤126中，将水已移除以获得更浓缩的酸性组合物130。据发现，包含硫酸的此种更浓缩的酸性组合物有能力进行114中的焙烧步骤。本领域技术人员将理解，可在步骤126中使用不同的方法以将水从第二组合物移除。例如，可以将第二组合物加热，可使第二组合物经历膜或柱的脱水过程。还可将第二组合物冷却以利于硫酸锂的沉淀，并且然后进行固/液分离，从而回收硫酸锂128。还可利用硫酸锂使第二组合物晶种析出以利用硫酸锂128的沉淀。因此，存在许多实现步骤126、128和130的可能方法。如可从图4中看出，可以添加一些额外的 H_2SO_4 。例如，可只在进行分离步骤26之前或之后添加 H_2SO_4 。例如，当使用酸性组合物130作为酸源时，可只在进行焙烧114之前添加 H_2SO_4 。

[0056] 例如，在分离步骤126中，可将第二组合物于约100℃至约135℃或约100℃至约125℃的温度下加热以从其中移除水。所述分离步骤可通过蒸馏法进行，这可在大气压力下或

在真空下进行。据观察,在此方法期间,浓缩硫酸并获得可最终用于焙烧114的酸性组合物130是可能的。而且,虽然将第二组合物加热,据观察,发生硫酸锂一水合物($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的基本上选择性沉淀。还注意到,当将温度维持在约125°C或130°C以下时,避免了无水硫酸锂的形成。然后,进行固/液分离,并且可在步骤128中回收沉淀的硫酸锂,例如如($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。发现后者比无水硫酸锂更具晶体状。事实上,一水合物更容易回收,因为是针状样的晶体形状且很少有保留水和/或酸的趋势。当固体是硫酸锂一水合物时,明显更容易进行固液分离步骤(与无水硫酸锂比较)。因此可将回收的硫酸锂再用于膜电解过程120。

[0057] 下面呈现的实例是非限制性的且用于更好示例本公开的方法。

[0058] 本公开包括用于从含锂材料提取锂的方法,所述方法包括在适合于获得包含锂化合物的含水组合物的条件下浸析硫酸氢锂焙烧的含锂材料。

[0059] 例如,可通过包括以下的方法制备硫酸氢锂焙烧的含锂材料:

[0060] 将含锂材料与包含硫酸氢锂的含水组合物混合,并且从而获得混合物;以及

[0061] 在合适的条件下焙烧混合物以获得硫酸氢锂焙烧的含锂材料。

[0062] 例如使用用于焙烧含锂材料的已知手段可以制备硫酸氢锂焙烧的含锂材料。通过本领域技术人员按照他们的公知常识并参照本公开可以选择合适的条件以获得硫酸氢锂焙烧的含锂材料。例如,包括用酸焙烧含锂材料的方法公开于标题为“用于制备氢氧化锂的方法”的PCT申请W0 2013/159194,将其内容通过引用并入。

[0063] 例如使用用于焙烧含锂材料的已知手段可以制备焙烧的含锂材料。通过本领域技术人员按照他们的公知常识并参照本公开可以选择合适的条件以获得焙烧的含锂材料。例如,包括用酸焙烧含锂材料的方法公开于标题为“用于制备氢氧化锂的方法”PCT申请W02013/159194,将其内容通过引用并入。

[0064] 例如,包含硫酸氢锂的含水组合物中的硫酸氢锂和含锂材料中的锂之间的摩尔比可以是约0.1:1至约10:1、约0.1:1至约4:1、约0.2:1至约4:1、约0.5:1至约4:1、约1:1至约2:1或约1:1。

[0065] 例如,包含硫酸锂的含水组合物中的硫酸锂和含锂材料中的锂之间的摩尔比可以是约0.1:1至约10:1、约0.1:1至约4:1、约0.2:1至约4:1、约0.5:1至约4:1;约1:1至约2:1或者约1:1。

[0066] 例如,包含硫酸氢锂的含水组合物还可包含酸如,例如硫酸。

[0067] 例如,包含硫酸锂的含水组合物还可包含酸如,例如硫酸。

[0068] 例如,酸可以是硫酸。

[0069] 例如,包含硫酸氢锂的含水组合物中的酸和含锂材料中的锂之间的摩尔比可以是约0.5:1至约4:1、约1:1至约2:1、或约1.1:1至约1.25:1。

[0070] 例如,包含硫酸锂的含水组合物中的酸和含锂材料中的锂之间的摩尔比可以是约0.5:1至约4:1、约1:1至约2:1、或约1.1:1至约1.25:1。

[0071] 例如,基于含锂材料中的锂的量,可以存在化学计量过量约1%至约100%的酸。

[0072] 例如,基于含锂材料中的锂的量,可以存在化学计量过量约30%至约100%的酸。

[0073] 例如,基于含锂材料中的锂的量,可以存在化学计量过量约20%至约50%的酸。

[0074] 例如,基于含锂材料中的锂的量,可以存在化学计量过量约10%至约50%的酸。

[0075] 例如,基于含锂材料中的锂的量,可以存在化学计量过量约20%至约45%的酸。

- [0076] 例如,基于含锂材料中的锂的量,可以存在化学计量过量约10%至约30%的酸。
- [0077] 例如,基于含锂材料中的锂的量,可以存在化学计量过量的约55%至约60%的酸。
- [0078] 例如,第一含水组合物可包含钾和/或钠。
- [0079] 例如,第二含水组合物可包含钾和/或钠。
- [0080] 例如,相比于 HSO_4^- 离子,第二含水组合物可包含较少的 Li^+ 离子。
- [0081] 例如,第二含水组合物可包含游离的 H_2SO_4 。
- [0082] 例如,第二含水组合物可包含游离的 H_2SO_4 ,所述游离的 H_2SO_4 在膜电解过程期间产生。
- [0083] 例如,第二组合物可包含硫酸氢锂和硫酸。
- [0084] 例如,第二组合物可包含硫酸锂和硫酸。
- [0085] 例如,第二组合物可包含硫酸氢锂、硫酸锂和硫酸。
- [0086] 例如,第二组合物可包含硫酸。
- [0087] 例如,可以将混合物于约150°C至约400°C的焙烧温度焙烧。例如,可以将混合物于约200°C至约350°C、约200°C至约325°C、约200°C至约300°C、约250°C至约350°C、或约250°C至约300°C的焙烧温度焙烧。例如,可以将混合物于约250°C或约300°C的焙烧温度焙烧。
- [0088] 例如,可以将混合物于所述焙烧温度焙烧约1分钟至约24小时。例如,可以将混合物于所述焙烧温度焙烧约1分钟至约2小时。例如,可以将混合物于所述焙烧温度焙烧约15分钟至约2小时。例如,可以将混合物于所述焙烧温度焙烧约30分钟。
- [0089] 例如,可以从第二组合物基本上选择性地沉淀和/或基本上选择性形成硫酸锂一水合物。
- [0090] 例如,可以从第二组合物基本上选择性地沉淀和/或基本上选择性形成无水硫酸锂。
- [0091] 例如,所述方法还可包括从第二含水组合物回收硫酸锂,并将硫酸锂再利用于膜电解过程。
- [0092] 例如,所述方法还可包括在使用第二含水组合物用于与含锂材料反应之前,从第二含水组合物至少部分回收硫酸锂,并将硫酸锂再利用于膜电解过程。
- [0093] 例如,所述方法可包括通过从第二含水组合物移除水增加第二含水组合物中的酸的浓度。
- [0094] 例如,通过加热第二含水组合物可以增加酸的浓度。
- [0095] 例如,通过加热含水组合物可以增加酸的浓度。
- [0096] 例如,通过添加一些更浓缩的酸或具有更高浓度的一些酸可以增加第二含水组合物中的酸的浓度。
- [0097] 例如,通过添加一些更浓缩的酸或具有更高浓度的一些酸可以增加第二含水组合物中的酸的浓度增加酸的浓度。
- [0098] 例如,通过添加一些更浓缩的酸或具有更高浓度的一些酸可以增加酸性组合物中的酸的浓度。
- [0099] 例如,可以将第二含水组合物于约100°C至约135°C、约100°C至约300°C、约100°C至约250°C、约200°C至约250°C、约105°C至约130°C、约110°C至约130°C、约115°C至约125°C、约100°C至约125°C的温度加热。

[0100] 例如,可以将酸性组合物于约100℃至约135℃、约100℃至约300℃、约100℃至约250℃、约200℃至约250℃、约105℃至约130℃、约110℃至约130℃、约115℃至约125℃、约100℃至约125℃的温度加热。

[0101] 例如,通过于上述讨论的温度加热膜电解过程含水组合物可以将水移除。

[0102] 例如,可以将第二含水组合物于大气压力加热。

[0103] 例如,可以将含水组合物于大气压力加热。

[0104] 例如,通过膜脱水法可以增加酸的浓度。

[0105] 例如,通过反渗透膜法可以增加酸的浓度。

[0106] 例如,其中从含水组合物移除水可以引起硫酸锂一水合物的沉淀。

[0107] 例如,从含水组合物移除水可以引起硫酸锂一水合物的基本上选择性沉淀。

[0108] 例如,从含水组合物移除水可以引起硫酸锂一水合物的结晶。

[0109] 例如,所述方法可包括通过从含水组合物移除水增加含水组合物中的酸的浓度,从而基本上选择性地沉淀硫酸锂。

[0110] 例如,其中从第二含水组合物移除水可以引起硫酸锂一水合物的沉淀。

[0111] 例如,从第二含水组合物移除水可以引起硫酸锂一水合物的基本上选择性沉淀。

[0112] 例如,从第二含水组合物移除水可以引起硫酸锂一水合物的结晶。

[0113] 例如,所述方法可包括通过从第二含水组合物移除水增加第二含水组合物中的酸的浓度,从而基本上选择性地沉淀硫酸锂。

[0114] 例如,所述方法还可包括进行固液分离以回收硫酸锂,从而获得硫酸锂和酸性组合物。

[0115] 例如,可以在约5℃至约150℃、约15℃至约130℃、约20℃至约125℃、约25℃至约125℃、约20℃至约75℃、约20℃至约50℃或约50℃至约100℃的温度进行固液分离。

[0116] 例如,所述方法还可包括进行固液分离以回收硫酸锂,从而获得硫酸锂以及有效用于与含锂材料混合的酸性含水物。

[0117] 例如,所述方法包括从第二含水组合物回收硫酸锂一水合物形式的硫酸锂,并且将硫酸锂再利用于膜电解过程。

[0118] 例如,酸可以是 H_2SO_4 。

[0119] 例如,所述方法可包括进行固液分离以回收硫酸锂,从而获得硫酸锂以及有效用于与含锂材料混合的酸性含水物。

[0120] 例如,所述方法还可包括在膜电解过程中再利用获得的硫酸锂。

[0121] 例如,可以进一步处理第二组合物以增加酸的浓度。例如可以通过脱水膜法、反渗透膜法、加热或任何已知的合适方法进行此类处理以增加酸的浓度。例如,可以处理酸性组合物以移除至少75%、至少80%、至少85%、至少90%或至少95%的水。

[0122] 例如,可以进一步处理酸性组合物以增加酸的浓度。例如可以通过脱水膜法、反渗透膜法、加热或任何已知的合适方法进行此类处理以增加酸的浓度。例如,可以处理酸性组合物以移除至少75%、至少80%、至少85%、至少90%或至少95%的水。

[0123] 例如,一旦获得第二组合物,并且在完成循环和进行再次焙烧之前,可以添加一些新鲜的 H_2SO_4 。

[0124] 例如,一旦获得第二组合物,并且在完成循环和进行再次酸焙烧之前,可以添加一

些新鲜且浓缩的 H_2SO_4 。例如,此类浓缩的 H_2SO_4 可以是约90%至约98%、约93%至约98%、或约95%至约98%。

[0125] 例如,可以从其中移除第二组合物中所含的至少70重量%的水,以及可以通过结晶从第二组合物移除约30重量%至约80重量%的硫酸锂。

[0126] 含锂材料可以不同,并且可以通过本领域技术人员选择合适的含锂材料。例如,含锂材料可以是含锂的矿石、含锂的化合物或再生的工业含锂实体。

[0127] 例如,含锂的矿石可以包含 α -锂辉石、 β -锂辉石、锂云母、伟晶岩、透锂长石、锂霞石、锂磷铝石、锂蒙脱石、蒙脱石、贾达尔石、粘土或其混合物,基本上由或由 α -锂辉石、 β -锂辉石、锂云母、伟晶岩、透锂长石、锂霞石、锂磷铝石、锂蒙脱石、蒙脱石、贾达尔石、粘土或其混合物组成。例如,含锂的矿石可以包含 β -锂辉石或贾达尔石,基本上由或由 β -锂辉石或贾达尔石组成。例如,含锂的矿石可以包含 β -锂辉石,基本上由或由 β -锂辉石组成。

[0128] 例如,含锂的化合物可以包含氯化锂、硫酸锂、碳酸氢锂、碳酸锂、硝酸锂、醋酸锂、氟化锂、硬脂酸锂、柠檬酸锂或其混合物,或基本上由或由氯化锂、硫酸锂、碳酸氢锂、碳酸锂、硝酸锂、醋酸锂、氟化锂、硬脂酸锂、柠檬酸锂或其混合物组成。

[0129] 例如,再生的工业含锂实体可以是含锂的电池、其它锂产品或其衍生物。

[0130] 获得包含锂化合物的含水组合物的条件可以变化,并且通过本领域技术人员根据他们的公知常识并参照本公开可以选择合适的条件。例如,包括浸析酸焙烧的含锂材料的方法公开于标题为“用于制备氢氧化锂的方法”的PCT申请W0 2013/159194,将其内容通过引用并入。

[0131] 例如,在本公开的方法中,可以用水浸析硫酸氢锂焙烧的含锂材料以获得包含锂化合物的含水组合物。

[0132] 例如,可以在单一的装置中进行焙烧和浸析。例如,可以在第一装置中进行焙烧以及在第二装置中进行浸析。本领域技术人员将理解,使用用于焙烧的第一装置和用于浸析的第二装置可以例如导致包含锂化合物的含水组合物的浓度的有效控制。可以在第一装置或在另一装置中将含锂材料与包含硫酸氢锂的含水组合物混合。

[0133] 本领域技术人员将理解,杂质可存在于含锂材料中,在本公开的从含锂材料提取锂的方法中,可以例如在适合于获得包含锂化合物的含水组合物的条件下将其浸出。因此,从含锂材料提取锂的方法还可包括纯化从所述方法获得的包含锂化合物的含水组合物。由本领域技术人员根据他们的公知常识并参照本公开可以选择合适的纯化条件。例如,包括纯化包含锂化合物的含水组合物的方法公开于标题为“用于制备氢氧化锂的方法”的PCT申请W0 2013/159194,将其内容通过引用并入。

[0134] 例如,在本公开的从含锂材料提取锂的方法中,含锂材料还可包含可浸出的金属或非金属杂质,并且可以在适合于从包含锂化合物的含水组合物移除至少部分可浸出的金属杂质的条件下进一步处理包含锂化合物的含水组合物。本文使用的术语“可浸出的金属杂质”指可存在于含锂材料中的除锂以外的金属,并且在本公开的方法中可以将其与锂在适合于获得包含锂化合物的含水组合物的条件下一共浸析。

[0135] 本文使用的术语“可浸出的非金属杂质”指存在于含锂材料中的非金属化合物,并且在本公开的方法中可以将其与锂在适合于获得包含锂化合物的含水组合物的条件下一共浸析。

[0136] 例如,可浸出的金属杂质可包括铝、铁、镁、钙、铬、锌锰或其混合物,可以将其例如与锂在适合于获得包含锂化合物的含水组合物的条件下一起共浸析,以获得还包含选自 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Mn^{2+} 及其混合物的金属离子的含水组合物。

[0137] 例如,术语“可浸出的非金属杂质”可包含类金属,如硅或二氧化硅。

[0138] 例如,包含锂化合物的含水组合物可以是包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的含水组合物。例如,包含锂化合物的含水组合物可以是包含硫酸锂的含水组合物。

[0139] 例如,包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的含水组合物中的硫酸锂和硫酸氢锂之间的摩尔比可以是至少约9:1。

[0140] 例如,包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的含水组合物中的硫酸锂和硫酸氢锂之间的摩尔比可以是至少约19:1。

[0141] 例如,包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的含水组合物中的硫酸锂和硫酸氢锂之间的摩尔比可以是至少约99:1。

[0142] 本公开还包括用于制备氢氧化锂的方法,所述方法包括:

[0143] 通过根据本公开的方法所述的从含锂材料提取锂的方法获得包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第一含水组合物;以及

[0144] 在合适的条件下,使包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第一含水组合物进行膜电解过程,用于将硫酸锂和/或硫酸氢锂至少部分转化为氢氧化锂。

[0145] 用于将硫酸锂和/或硫酸氢锂至少部分转化为氢氧化锂的条件可改变,并且由本领域技术人员根据他们的公知常识并参照本公开可以选择合适的条件。例如,包括使包含锂化合物的组合物进行膜电解过程的制备氢氧化锂的方法公开于标题为“用于制备氢氧化锂的方法”的PCT申请W0 2014/138933;于2014年10月23日提交的标题为“用于制备氢氧化锂的方法和系统”的国际专利申请第PCT/CA2014/000769号;以及标题为“用于制备氢氧化锂的方法”的PCT申请W0 2013/159194,将其各自的内容通过引用并入。

[0146] 例如,在膜电解过程期间,硫酸锂和/或硫酸氢锂组合物的pH可以是酸性的。由本领域技术人员根据他们的公知常识并参照本公开可以选择合适的酸性条件。例如,包括使包含锂化合物的组合物在酸性条件下进行膜电解过程的制备氢氧化锂的方法公开于标题为“用于制备氢氧化锂的方法”的PCT申请W0 2014/138933以及于2014年10月23日提交的标题为“用于制备氢氧化锂的方法和系统”的国际专利申请第PCT/CA2014/000769号,将其各自的内容通过引用并入。

[0147] 例如,膜电解过程可包括三室的单级或双极膜电解过程,并且在三室的单级或双极膜电解过程期间,可以将pH至少基本上维持在约2至约4。

[0148] 例如,膜电解过程可包括三室的单级或双极膜电解过程,并且在三室的单级或双极膜电解过程期间,可以将pH至少基本上维持在约2的值或约1。

[0149] 例如,膜电解过程可包括两室的单级或双极膜电解过程,并且可以进行硫酸锂和/或硫酸氢锂向氢氧化锂的转化,直到硫酸锂和/或硫酸氢锂组合物的pH的值为约0.1至约2.0、约0.2至约1.5、或约0.4至约1.0。

[0150] 例如,膜电解过程可包括两室的单级或双极膜电解过程,并且可以进行硫酸锂和/或硫酸氢锂向氢氧化锂的转化,直到硫酸锂和/或硫酸氢锂组合物的pH的值为约0.5至约0.7。

[0151] 例如,在膜电解过程期间,硫酸锂和/或硫酸氢锂组合物的pH可以是碱性的。由本领域技术人员根据他们的公知常识并参照本公开可以选择合适的碱性条件。例如,包括使包含锂化合物的组合物在碱性条件下进行膜电解过程的制备氢氧化锂的方法公开于标题为“用于制备氢氧化锂的方法”的PCT申请W0 2013/159194,将其内容通过引用并入。

[0152] 例如,膜电解过程可包括三室的单级或双极膜电解过程,并且在三室的单级或双极的膜电解过程期间,进料组合物的pH可以是至少约10至约12。

[0153] 例如,膜电解过程可包括三室的单级或双极膜电解过程,并且在三室的单级或双极膜电解过程期间,可以将pH至少基本上维持在约10至约12。

[0154] 例如,膜电解过程可包括三室的单级或双极膜电解过程,并且在三室的单级或双极膜电解过程期间,可以将pH至少基本上维持在约10.5至约12.5。

[0155] 例如,膜电解过程可包括三室的单级或双极膜电解过程,并且在三室的单级或双极膜电解过程期间,可以将pH至少基本上维持在约11至约12。

[0156] 例如,膜电解过程可包括两室的单级或双极膜电解过程;三室的单级或双极膜电解过程;两室的单级或双极膜电解过程和三室的单级或双极膜电解过程的组合。例如,膜电解过程可包括两室的单级或双极膜电解过程。例如,膜电解过程可包括三室的单级或双极膜电解过程。例如,膜电解过程可包括两室的单级或双极膜电解过程和三室的单级或双极膜电解过程的组合。由本领域技术人员根据他们的公知常识并参照本公开可以选择合适的膜电解过程。

[0157] 例如,包括使包含锂化合物的组合物进行三室的单级或双极膜电解过程的制备氢氧化锂的方法公开于标题为“用于制备氢氧化锂的方法”的PCT申请W0 2014/138933以及标题为“用于制备氢氧化锂的方法”的PCT申请W0 2013/159194,将其各自的内容通过引用并入。

[0158] 例如,包括使包含锂化合物的组合物进行两室的单级或双极膜电解过程和三室的单级或双极膜电解过程的组合的制备氢氧化锂的方法公开于于2014年10月23日提交的标题为“用于制备氢氧化锂的方法和系统”的国际专利申请第PCT/CA2014/000769号,将其内容通过引用并入。

[0159] 因此,本申请也包括还包含以下的用于制备氢氧化锂的方法:

[0160] 在合适的条件下,使包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第一含水组合物进行膜电解过程,如两室的单级或双极膜电解过程以获得包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物;以及

[0161] 将包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物用作本申请的用于制备硫酸氢锂焙烧的含锂材料的方法中的包含硫酸氢锂的含水组合物。

[0162] 例如,包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物中的硫酸氢锂和硫酸锂之间的摩尔比可以是至少约3:2。

[0163] 例如,包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物中的硫酸氢锂和硫酸锂之间的摩尔比可以是至少约9:1。

[0164] 例如,包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物中的硫酸氢锂和硫酸锂之间的摩尔比可以是至少约19:1。

[0165] 例如,包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物中的硫酸氢锂和硫酸锂之间

的摩尔比可以是至少约99:1。

[0166] 例如,包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物中的硫酸氢锂和硫酸锂之间的摩尔比可以是约3:2至约99:1。

[0167] 例如,包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物中的硫酸氢锂和硫酸锂之间的摩尔比可以是约3:2至约19:1。

[0168] 例如,包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物可包含硫酸氢锂,所述方法还可包括在适合于将硫酸氢锂至少部分转化为硫酸锂的条件下向一部分的包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物添加碱。本领域技术人员将理解,如果在所述方法中存在过量的硫酸氢锂,则从本公开的方法的循环渗出一部分包含硫酸氢锂和任选地硫酸锂的第二含水组合物并且添加碱以将至少部分的硫酸氢锂转化为硫酸锂可以,例如允许储液的重新平衡。由本领域技术人员可以选择将至少部分的硫酸氢锂转化为硫酸锂的合适条件。例如,碱可包括氢氧化钙、氧化钙和/或碳酸钙。

[0169] 例如,在本公开的方法中,还可获得硫酸钙。例如,可以将硫酸氢锂转化为硫酸钙沉淀物,最后可通过过滤的手段将其纯化。

[0170] 例如,膜电解过程可包括两室的单级或双极膜电解过程,并且在两室的单级或双极膜电解过程期间,可以将电压至少基本上维持在约4V至约5V、约3V至约6V、约2V至约8V、约2.5V至约4V。

[0171] 例如,膜电解过程可包括两室的单级或双极膜电解过程,并且在两室的单级或双极膜电解过程期间,可以将电压至少基本上维持在约4.5V。

[0172] 例如,膜电解过程可包括两室的单级或双极膜电解过程,并且在两室的单级或双极膜电解过程期间,可以将LiOH的电流效率至少基本上维持在约30%至约50%、约30%至约40%、50%至约95%、约55%至约90%、或约65%至约85%。

[0173] 例如,膜电解过程可包括两室的单级或双极膜电解过程,并且在两室的单级或双极膜电解过程期间,可以将LiOH的电流效率至少基本上维持在约75%。

[0174] 例如,可以将包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第一含水组合物中的锂浓度至少基本上维持在每升溶液约20g锂至每升溶液约40g锂、每升溶液约10g锂至每升溶液约20g锂、每升溶液约5g锂至每升溶液约40g锂、或每升溶液约12g锂至约18g锂每升溶液。

[0175] 例如,可以将包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第一含水组合物中的锂浓度至少基本上维持在每升溶液约30g锂至每升溶液约33g锂。

[0176] 例如,可以将包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物中的锂浓度至少基本上维持在每升溶液约10g锂至每升溶液约20g锂或每升溶液约20g锂至每升溶液约40g锂。

[0177] 例如,可以将包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物中的锂浓度至少基本上维持在每升溶液约30g锂至每升溶液约33g锂。

[0178] 例如,膜电解过程可包括两室的单级或双极膜电解过程,并且在两室的单级或双极膜电解过程期间,可以在将氢氧化锂浓度至少基本上维持约2M至约7M、约2M至约4M、约1.5M至约4.5M、约1.5M至约7M的、或约2.5M至约3.5M的水溶液中产生氢氧化锂。

[0179] 例如,膜电解过程可包括两室的单级或双极膜电解过程,并且在两室的单级或双极膜电解过程期间,可以在将氢氧化锂浓度至少基本上维持约3.0M的水溶液中产生氢氧化锂。

[0180] 例如,膜电解过程可包括两室的单级或双极膜电解过程,并且在两室的单级或双极膜电解过程期间,可以在将温度至少基本上维持约40℃至约100℃、或约60℃至约100℃、或约75℃至约95℃的水溶液中产生氢氧化锂。

[0181] 例如,膜电解过程可包括两室的单级或双极膜电解过程,并且在两室的单级或双极膜电解过程期间,可以在将温度至少基本上维持约80℃的水溶液中产生氢氧化锂。

[0182] 可以将本公开的方法例如操作为分批的方法。可选地,可以将本公开的方法操作为半连续的方法或连续的方法。

[0183] 例如,在合适的条件下,可以使包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第一含水组合物进行两室的单级或双极膜电解过程以获得包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物;然后将包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物例如用于本申请的制备硫酸氢锂焙烧的含锂材料的方法中;然后可以将如此获得的硫酸氢锂焙烧的含锂材料用于例如本申请的从含锂材料提取锂的方法以获得包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第三含水组合物,可以使其经历膜电解过程;等等。以便被操作为例如,半连续的方法或连续的方法。

[0184] 例如,所述方法可包括在合适的条件下,使包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第一含水组合物经历膜电解过程,用于将硫酸锂和/或硫酸氢锂以约30%至约70%、约30%至约60%、约40%至约55%、约45%至约55%、约40%至约50%或约45%至约60%的转化率部分转化为氢氧化锂,并获得包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物;以及将包含硫酸锂和/或硫酸氢锂的第二含水组合物用作包含硫酸氢锂的含水组合物,用于与含锂材料混合并获得混合物。

[0185] 不希望受此理论的束缚,申请人认为,硫酸氢锂,例如,当其在在本公开的组合物中存在时,可作为膜电解过程期间的缓冲剂,从而帮助制备氢氧化锂。例如,当制备氢氧化锂时,此类缓冲剂允许增加电流效率。

[0186] 据观察,当浓缩第二组合物和/或从第二组合物移除水(在膜电解过程期间)时,基本上选择性地沉淀硫酸锂(硫酸锂一水合物的形式)是可能的,并且将至少部分的硫酸锂与酸(硫酸)分离也是可能的。可选地,基本上选择性地沉淀无水硫酸锂是可能的。

[0187] 本领域技术人员将理解,可以例如通过本领域已知的手段监测本公开的方法的一个或多个参数,如但不限于pH、温度、电流密度、电压、电流效率和浓度。通过本领域技术人员可以选择用于监测本公开的方法中的具体参数的合适手段。通过本领域技术人员例如根据他们的公知常识并参照本公开还可维持和/或改变此类参数。

实施例

[0188] 实施例1:硫酸氢钠焙烧试验

[0189] 进行七个β-锂辉石硫酸氢盐焙烧试验和一个标准的焙烧试验。试验的目的包括确保于1050℃焙烧期间发生锂辉石相变;以收集试验数据用于与硫酸氢盐焙烧结果比较;以及研究温度和/或NaHSO₄浓度对硫酸氢盐烘烤试验结果的影响。

[0190] 基于针对β-锂辉石中的锂量的化学计量需求,通过将β-锂辉石与30%、50%或100%过量的期望硫酸盐试剂混合制备用于硫酸盐化的反应浆。

[0191] 然后在标准的条件下,将酸性混合物在利用250℃或300℃炉温度的马弗炉中烘烤,于目标温度,烘烤时间为30分钟以及总的烘烤时间为1.5-2小时。然后使烘烤的β-锂辉

石进行水浸析以确定Li转化的程度。表1中总结了使用不同的参数进行测试的硫酸氢盐焙烧和焙烧试验结果。

[0192] 表1

[0193]

试验	硫酸盐试剂	化学计量过量, %	硫酸盐焙烧温度°C	溶液温度°C	固体温度°C	PLS 中的 Li (水浸析), mg/L	% 锂提取
酸焙烧	H ₂ SO ₄	30	250	环境温度	环境温度	21600	96.6
硫酸氢盐焙烧试验 T1	NaHSO ₄	30	250	环境温度	环境温度	13100	77.1
硫酸氢盐焙烧试验 T2	NaHSO ₄	30	250	70	环境温度	14500	85.1
硫酸氢盐焙烧试验 T3	NaHSO ₄	50	250	70	环境温度	13800	85.3
硫酸氢盐焙烧试验 T4	NaHSO ₄	50	300	70	环境温度	13500	82.4
硫酸氢盐焙烧试验 T5	NaHSO ₄	30	300	70	130	15400	83.4
硫酸氢盐焙烧试验 T6	NaHSO ₄	100	250	70	130	13200	94.3
硫酸氢盐焙烧试验 T7	NaHSO ₄ + H ₂ SO ₄ ^[1]	30	250	70	130	14500	97.4

[0194] ^[1]添加过量30%的硫酸氢钠,并且在焙烧之前向硫酸氢盐溶液添加30%过量的硫酸。

[0195] 在表1中,将硫酸氢钠用作试剂以更好地区分添加为试剂的碱和从B-锂辉石提取但转化为硫酸锂和硫酸钠混合的锂。

[0196] 表1中记录的硫酸氢盐和焙烧试验的水浸析试验表明,当将硫酸和硫酸氢钠溶液混合物用作焙烧过程中的硫酸试剂时,在硫酸氢盐焙烧试验T7中实现了97.4%的最高Li%提取率。

[0197] 以100%化学计量过量,使用硫酸氢盐作为唯一的硫酸盐试剂在硫酸氢盐焙烧试验T6中实现94.3%Li提取。

[0198] 实施例2:硫酸氢锂/硫酸氢钠焙烧试验

[0199] 使用实施例1所述的程序,使用LiHSO₄、NaHSO₄和H₂SO₄的混合物作为硫酸盐试剂进行研究。在标准的条件下,然后将酸性混合物在马弗炉中烘烤,使用70°C的溶液,250°C至

300℃的炉温度,在目标温度的烘烤时间为30至60分钟,以及总的烘烤时间为1.5-2.5小时。然后使焙烧的 β -锂辉石经历水浸析以确定Li转化的程度。表2中总结了使用不同的参数进行测试的硫酸氢盐试验结果。

[0200] 表2^[1]

[0201]

试验	硫酸盐试剂	化学计量过量, %	烘烤时间(分钟)	硫酸盐焙烧温度, °C	PLS 中的 Li (水浸析), mg/L	%锂提取
硫酸氢盐焙烧试验 T8	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	0% H ₂ SO ₄	30	250	33100	67.9
硫酸氢盐焙烧试验 T9	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	5% H ₂ SO ₄	30	250	32100	70.5
硫酸氢盐焙烧试验 T10	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	10% H ₂ SO ₄	30	250	33600	74.3
硫酸氢盐焙烧试验 T11	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	15% H ₂ SO ₄	30	250	32500	77.0
硫酸氢盐焙烧试验 T12	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	20% H ₂ SO ₄	30	250	34200	79.4
硫酸氢盐焙烧试验 T13	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	25% H ₂ SO ₄	30	250	35400	81.6
硫酸氢盐焙烧试验 T14	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	30% H ₂ SO ₄	30	250	33200	82,8
硫酸氢盐焙烧试验 T15	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	30% H ₂ SO ₄	60	250	37500	85.2
硫酸氢盐焙烧试验 T16	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	30% H ₂ SO ₄	30	275	33600	84.5
硫酸氢盐焙烧试验 T17	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	30% H ₂ SO ₄	30	300	32800	88.1
硫酸氢盐焙烧试验 T18	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	30% H ₂ SO ₄	60	300	36000	85.7
硫酸氢盐焙烧试验 T19	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	40% H ₂ SO ₄	30	250	31800	87.3

[0202]

硫酸氢盐焙 烧试验 T20	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	50% H ₂ SO ₄	30	250	33800	93.7
硫酸氢盐焙 烧试验 T21	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	55% H ₂ SO ₄	30	250	32500	90.9
硫酸氢盐焙 烧试验 T22	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	60% H ₂ SO ₄	30	250	30400	94.3

[0203] ^[1] 使用1:1比例的LiHSO₄ (85%) 和NaHSO₄ (15%) 混合物与矿石中的Li。然后如所示添加化学计量过量的硫酸。

[0204] 基于水浸析剩余物和最初进料中的Li含量计算表2中的提取值。从上述结果清楚的是,随着使用的酸量的增加Li的提取增加。在表2中,将硫酸氢锂以15%质量比添加至硫酸氢钠以模拟将在碱性提取期间获得的第一组合物,所述第一组合物来自获自α-锂辉石矿石提取的典型的β-锂辉石浓缩物。

[0205] 实施例3:累积的电流效率与第一组合物转化为氢氧化碱生产试验中的导电量

[0206] 已进行了某些试验并将其描述于PCT/CA2014/000769(通过引用整体据此并入),关于使用两室膜电解池用于产生LiOH。在PCT/CA2014/000769的图3A-D中示出试验;

[0207] 将图4A-D和图5A-D合并并显示于本公开的图2中。因此,在本公开的图2和图3中显示的试验的参数与PCT/CA2014/000769中进行的试验是相同的。在本公开的图2中,可以看出,当与3kA/m²和5kA/m²获得的结果相比时,4kA/m²的结果比预期低(以电流效率的方式)。4kA/m²的这些结果很可能是由于试验期间的技术失效。然而,正如可以从本公开的图3中看出(用与图2相同的参数进行的进一步试验),4kA/m²的结果看起来与3kA/m²和5kA/m²的结果一致。基于本公开的图2和图3中所示的那些结果,以约30%至约60%、约40%至约60%、约40%至约50%、约40%至约55%、或约45%至约55%的转化率进行硫酸锂向氢氧化锂的转化并且然后将包含硫酸氢锂的剩余组合物(第二含水组合物)用作包含硫酸氢锂的含水组合物用于与含锂材料混合并获得待焙烧混合物可以是本公开的一个实施方案。

[0208] 实施例4:用电化学产生的硫酸氢离子进行的硫酸氢锂/硫酸氢钠焙烧试验

[0209] 使用实施例1所述的程序,使用LiHSO₄、NaHSO₄和H₂SO₄混合物作为硫酸盐试剂进行研究。然后在标准的条件下,将酸性混合物在利用250℃炉温度的马弗炉中烘烤,在目标温度的烘烤时间为30分钟,以及总的烘烤时间为1.5-2.75小时。然后使焙烧的β-锂辉石经历水浸析以确定Li转化的程度。表3中总结了使用不同的参数进行测试的硫酸氢盐试验结果。

[0210] 表3

[0211]

试验	硫酸盐试剂[1]	化学计量过量, %	PLS 中的 Li (水浸析), mg/L	%锂提取
硫酸氢盐焙烧试验 T23	$\text{LiHSO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	0% H_2SO_4	27100	66,4
硫酸氢盐焙烧试验 T24	$\text{LiHSO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	10% H_2SO_4	27100	75,1
硫酸氢盐焙烧试验 T25	$\text{LiHSO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	20% H_2SO_4	28800	82,0
硫酸氢盐焙烧试验 T26	$\text{LiHSO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	30% H_2SO_4	29000	85,8
硫酸氢盐焙烧试验 T27	$\text{LiHSO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	40% H_2SO_4	29800	89,2
硫酸氢盐焙烧试验 T28	$\text{LiHSO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	50% H_2SO_4	30900	95,6

[0212] ^[1] 以与矿石中的Li 1:1的比例使用80%硫酸氢盐 (LiHSO_4 (85%) 和 NaHSO_4 (15%)) 和基于摩尔基础的来自硫酸的20%氢阳离子混合物。该混合物模拟将从膜电解过程获得的第二组合物,在所述膜电解过程期间将硫酸锂转化为约60%的氢氧化锂。然后如所示添加化学计量过量的硫酸。

[0213] 基于水浸析剩余物和最初进料中的Li含量计算表3中的提取值。从上述结果清楚的是,与实施例2中获得的Li提取结果相比,电化学产生的硫酸按比例地减少了所需的过量硫酸。

[0214] 实施例5:从过程溶液移除水和硫酸锂

[0215] 按照焙烧试验活动,基于模拟将从膜电解过程获得的第二组合物的不同酸性混合物,在与含锂材料混合之前,进行进一步的试验以尽可能多的从上述组合物移除水。

[0216] 当加热混合物时,通过蒸发选择性地移除水。当移除水的混合物达到约118°C的沸腾温度时,观察到沉淀形成。图5和图6是从该过程回收的沉淀晶体的XRD分析。图5是由从试验07A回收的沉淀物的分析得到的。图5显示当沉淀物在低于约125°C至130°C的温度形成时,其化学组合物基本上是硫酸锂一水合物。因此,基本上选择性地沉淀和/或基本上选择性地形成硫酸锂一水合物。图6由从试验04回收的沉淀物的分析得到。其显示,当沉淀于至少约125°C至130°C的温度形成时,将至少一部分的沉淀物脱水,从而形成无水硫酸锂。继续这样的加热可以导致基本上沉淀和/或形成无水硫酸锂。

[0217] 还观察到,与含水溶液中的基本上纯的硫酸锂的预期行为相反,当浓缩的酸性混合物冷却时,硫酸锂一水合物的回收显著地增加。如表5和表6中所示,呈现由两个独立的实验室产生的数据,例如,根据溶液冷却的温度可以将约35%至约80%的硫酸锂分离为硫酸锂一水合物。基于表5中的数据,图7显示分离步骤下硫酸锂回收效率作为大气压力下移除

的基于质量基础的水的函数。从该图和表5中的最终沸腾温度显而易见的是,大部分的硫酸锂在低于130℃的温度以其一水合物形式沉淀。

[0218] 看来,从关于酸性硫酸锂含水溶液的非常稀少的文献不曾预料到,该现象在本公开的环境中具有可操作的优势。的确,可以将其直接再循环于膜电解过程,其有益于向来自含锂材料的主要流的非常高纯度或基本上纯的原材料添加。

[0219] 从这些试验,确定从试验07A得到的第二组合物(组合物A)应当被测试用于焙烧含锂材料。

[0220] 基于该组合物,试验第二蒸发步骤(07B)以便移除更多的水。进一步蒸发试验07A直到达到约200℃的沸腾温度(组合物B)。

[0221] 表5

[0222]

试验	最初体积 (mL)	冷凝物 (mL)	过滤温度 (°C)	冲洗后回收 的晶体(g)	最终的沸腾 温度 (°C)	Li 回收率 (%)
----	--------------	-------------	--------------	-----------------	------------------	---------------

[0223]

01	100	40	25	12.9	116	54
02	100	50	25	15.9	121	68
03	100	60	25	18.6	131	79
04	100	70	25	18.7	147	80
05	100	56	110	8.6	124	36.5
06	100	56	80	11.8	124	50.3
07A	100	56	25	18.3	124	78
07B	34	19	-	0	200	0

[0224] 表6

[0225]

试验	最初体积 (mL)	冷凝物 (mL)	过滤温度 (°C)	冲洗前回收 的晶体(g)	最终的沸腾 温度(°C)	Li 回收率 (%)
08	100	41.5	25	12.95	118.5	52
09	100	50.5	25	15.56	122.5	64
10	100	60.0	25	19.57	131.0	77

[0226] 本领域技术人员将理解,关于与不同温度回收硫酸锂相关的能量成本,在水的移除,膜电解过程中锂的再循环和焙烧过程下游的效率之间进行权衡。例如,在某些条件下,涉及加热的费用可以显著很高,并且因此将在更高的温度下有利地进行过滤以便能够回收尽可能多的热量。然而,当能量成本允许时,于较低的温度进行固液分离以便沉淀更高百分比的硫酸锂是可能的。

[0227] 实施例6:用处理的副产物进行的焙烧试验

[0228] 使用实施例1所述的程序,使用实施例5中确定的组合物A和组合物B作为硫酸盐试剂进行研究。然后在标准的条件下,将酸性混合物在利用250℃炉温度的马弗炉中烘烤,在目标温度的烘烤时间为30分钟。然后使焙烧的β-锂辉石经历水浸析以确定Li转化的程度。表7中总结了使用不同的组合物和化学计量过量进行测试的焙烧试验结果。

[0229] 表7

[0230]	试验	硫酸盐试剂	化学计量过量, %	%锂提取
	硫酸氢盐焙烧试验 T29	组合物 A	10% H ₂ SO ₄	71.6
	硫酸氢盐焙烧试验 T30	组合物 A	25% H ₂ SO ₄	78.6
[0231]	硫酸氢盐焙烧试验 T31	组合物 A	40% H ₂ SO ₄	87.9
	硫酸氢盐焙烧试验 T32	组合物 B	25% H ₂ SO ₄	89.0
	硫酸氢盐焙烧试验 T33	组合物 B	45% H ₂ SO ₄	94.2

[0232] 基于水浸析剩余物和最初进料中的Li含量计算表7中的提取值。从上述结果清楚的是,与在实施例2和实施例4中获得的Li提取结果相比,虽然组合物A具有实施例5中提及的将硫酸锂直接地再循环于膜电解过程的益处,但其显示类似的性能。

[0233] 从上述结果清楚的是,与在实施例2和实施例4中获得的Li提取结果相比,虽然组合物B具有实施例5中提及的将硫酸锂直接地再循环于膜电解过程的益处,但其显示更好的性能。

[0234] 将全部出版物、专利和专利申请通过引用相同程度地整体并入本文,如同明确且单独地指示将各单独的出版物、专利或专利申请通过引用整体并入。当发现被定义的本公开中的术语不同于通过引用并入本文的文档时,将本文提供的定义作为术语的定义。

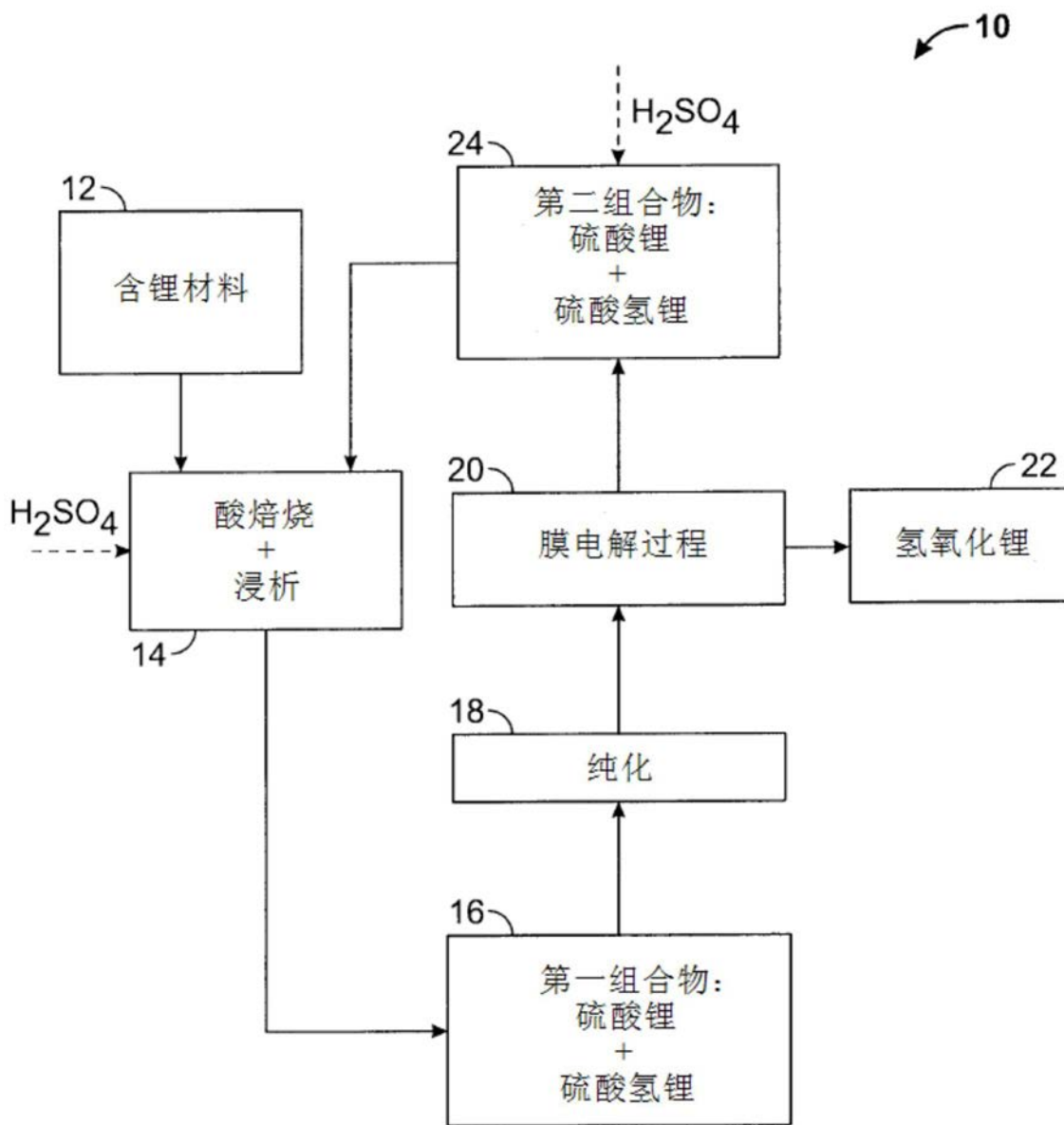


图1

856-96, 856-99, 879-1, N324, 80°C, 2室
累积的电流效率与氢氧化物生产的导电量

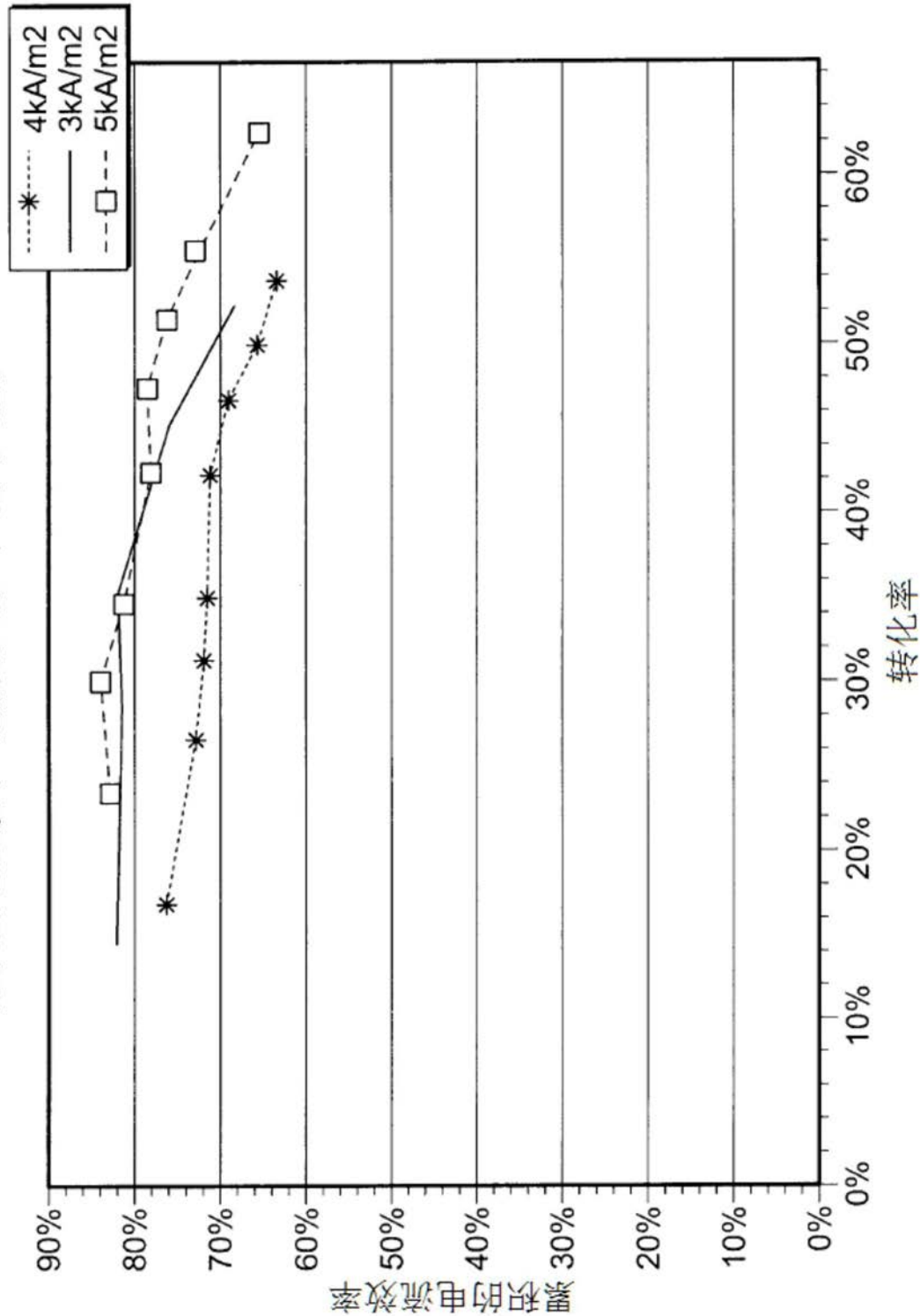


图2

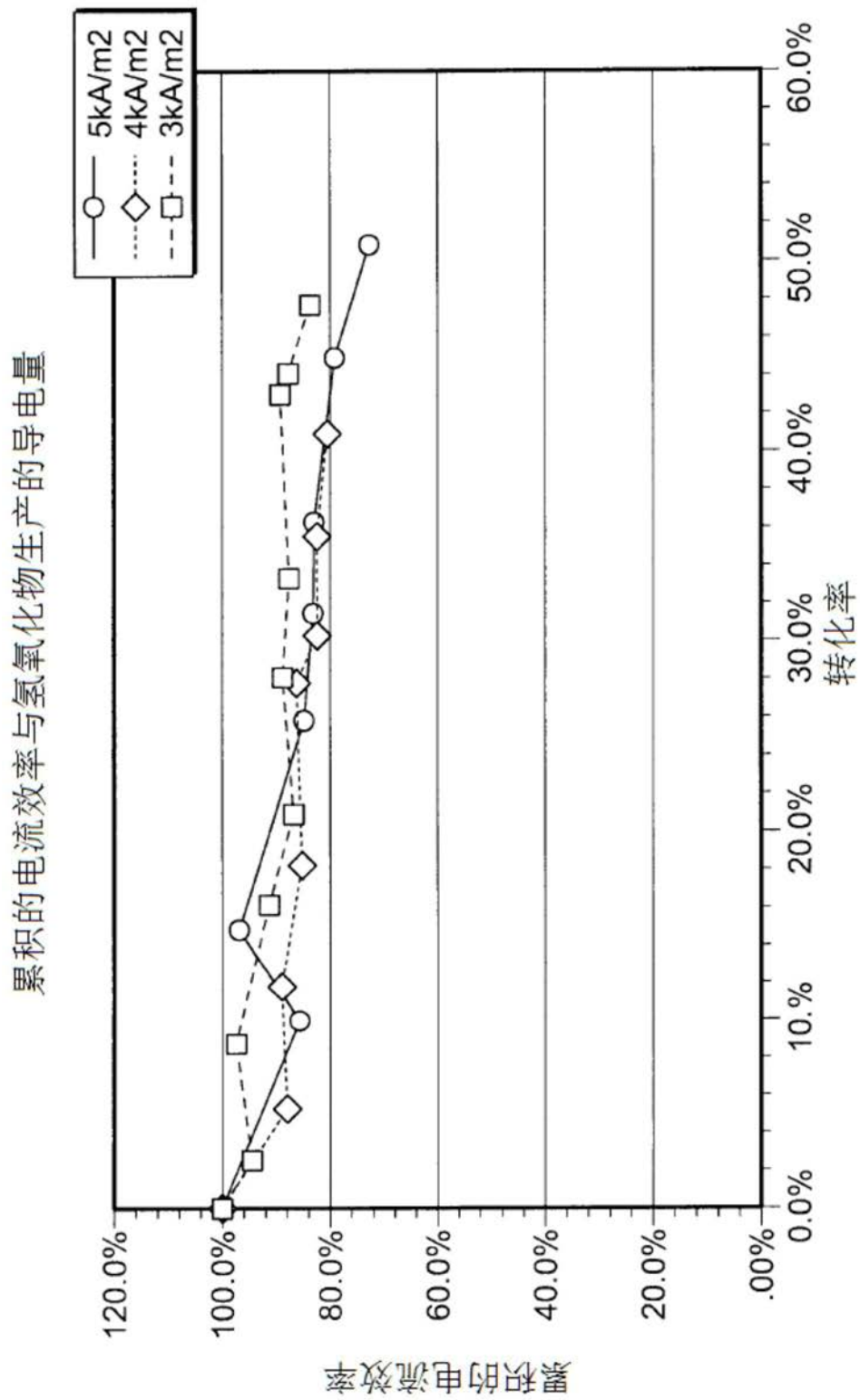


图3

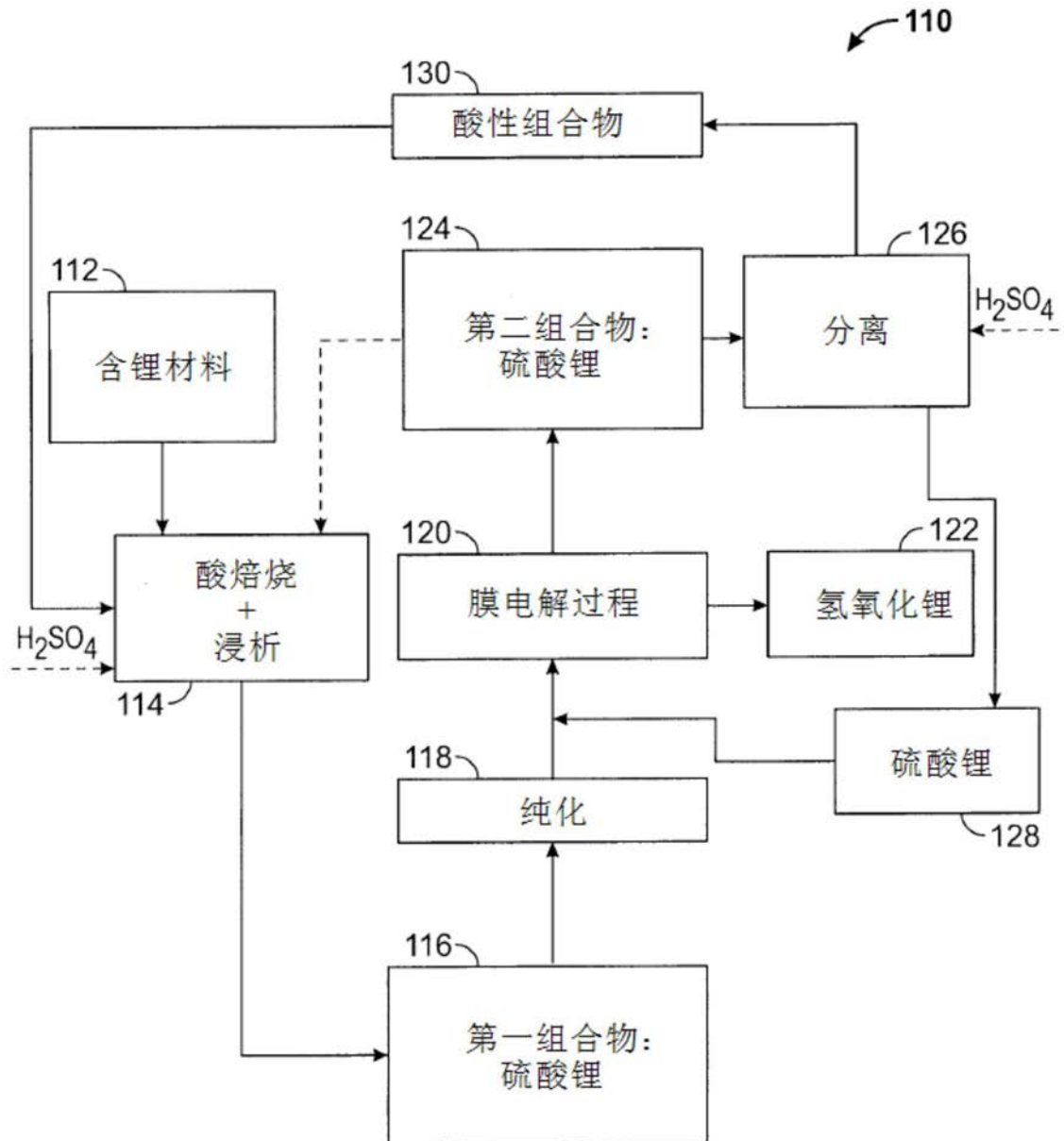


图4

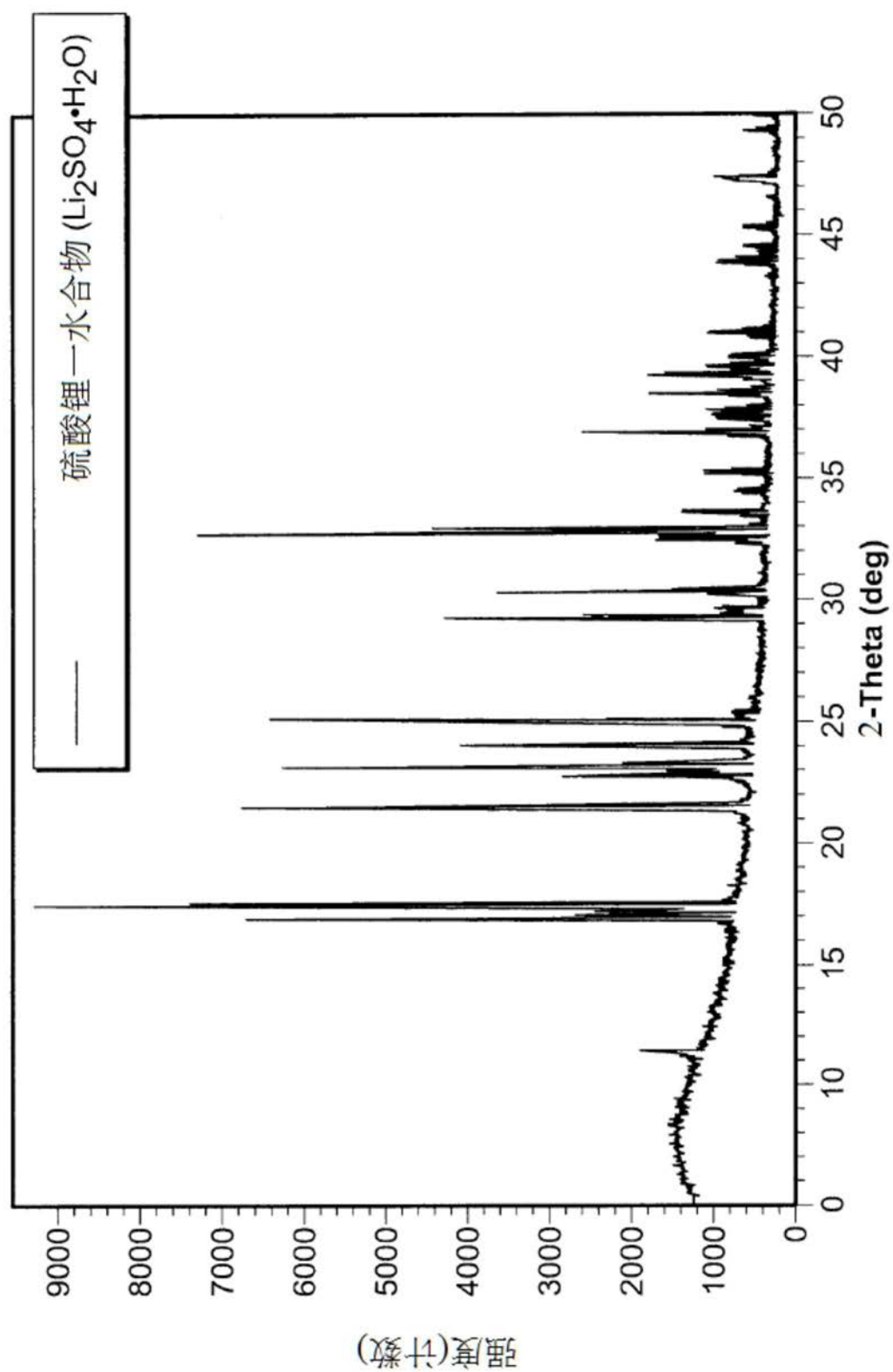


图5

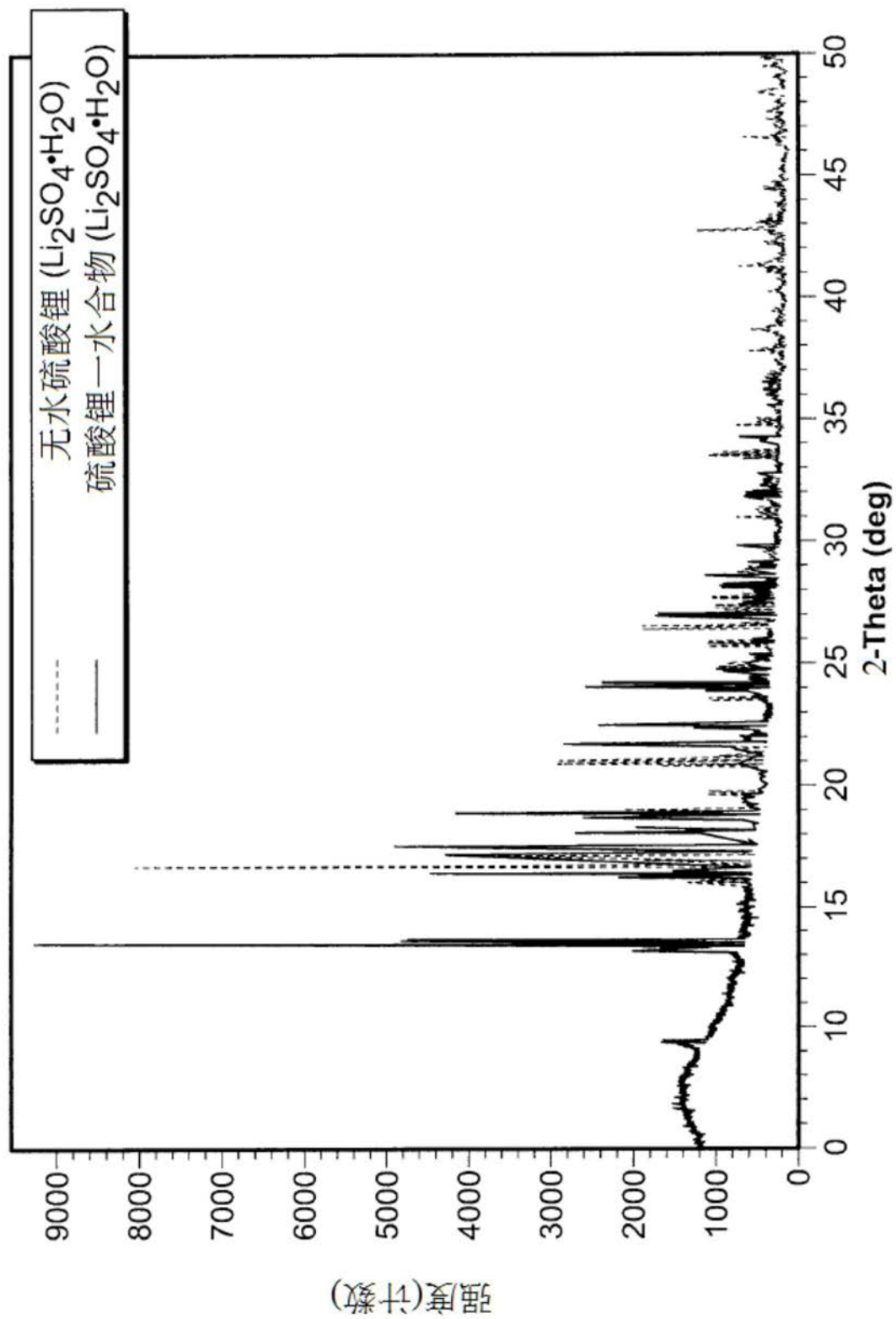


图6

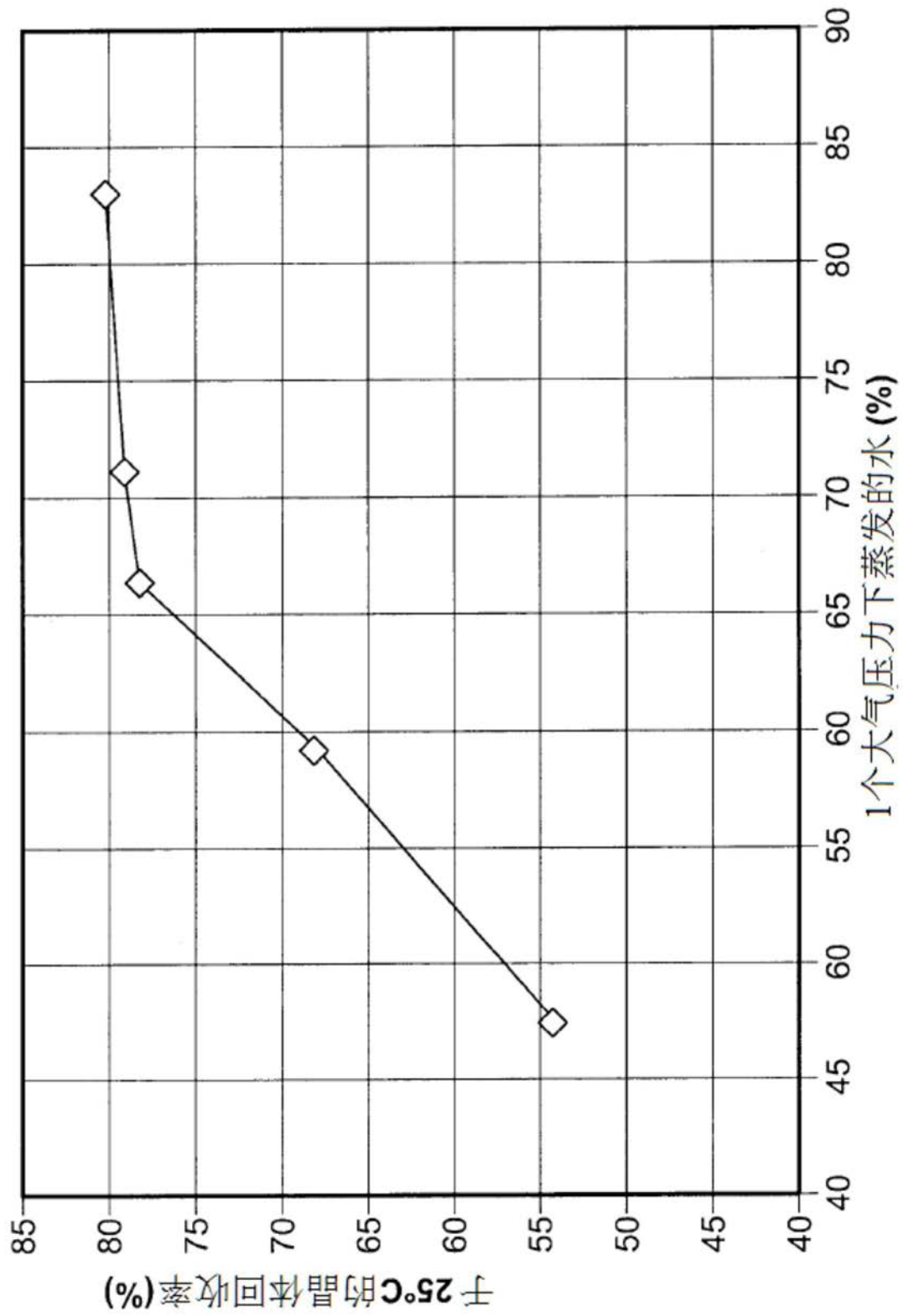


图7