



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118871390 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 29

(21) 申请号 202280093238.6

(22) 申请日 2022.12.19

(30) 优先权数据

2022900080 2022.01.17 AU

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2022/051538 2022.12.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/133608 EN 2023.07.20

(71) 申请人 ICSIP私人有限公司

地址 澳大利亚新南威尔士

(72) 发明人 R·J·亨威克

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

专利代理师 封新琴

(51) Int.Cl.

C01D 15/02 (2006.01)

C22B 26/12 (2006.01)

C22B 3/06 (2006.01)

C22B 3/22 (2006.01)

C01D 15/08 (2006.01)

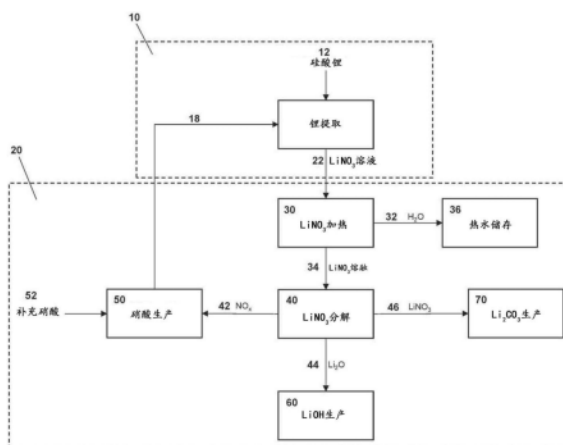
权利要求书3页 说明书25页 附图9页

(54) 发明名称

用于锂生产的方法和系统

(57) 摘要

公开了一种用于从包含硝酸锂的溶液生产锂产品的方法和系统。所述包含硝酸锂的溶液能够通过使含锂的金属硅酸盐与硝酸反应来获得。所述方法和系统包括使所述包含硝酸锂的溶液经受第一热处理工序(在一个或多个加热的容器中),在所述第一热处理工序中去除水和硝酸(当存在时),并且由此加热所得的富硝酸锂的晶体浆料以产生熔融液体。所述方法和系统还包括将所述熔融液体传送至第二热处理工序(在进一步加热的容器中),在所述第二热处理工序中加热所述熔融液体以将硝酸锂基本上分解成氧化锂。



1. 一种用于从包含硝酸锂的溶液生产锂产品的方法,所述溶液如能够通过使含锂的金属硅酸盐与硝酸反应来获得,所述方法包括:

a. 使所述包含硝酸锂的溶液经受第一热处理工序,在所述第一热处理工序中去除水和硝酸(当存在时),并且由此加热所得的富硝酸锂的晶体浆料以产生熔融液体;

b. 将所述熔融液体传送至第二热处理工序,在所述第二热处理工序中加热所述熔融液体以将硝酸锂基本上分解成氧化锂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,在所述第二热处理工序中,允许在硝酸锂的分解期间产生的所述氧化锂漂浮到所述熔融液体的顶部,从而产生氧化锂和硝酸锂浆料的溢流以及硝酸锂液的底流。

3. 根据权利要求2所述的方法,所述方法进一步包括将所述氧化锂和硝酸锂浆料传送至分离阶段,在所述分离阶段中将硝酸锂从所述氧化锂中基本上去除,从而产生氧化锂晶体。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述分离阶段包括液体去除阶段,如螺旋压力机,在所述液体去除阶段中将所述硝酸锂与所述液体一起从所述氧化锂中基本上去除,从而产生所述氧化锂晶体。

5. 根据权利要求3或4所述的方法,其中将所述氧化锂晶体传送至熟化阶段,在所述熟化阶段中将控制量的水添加到所述氧化锂晶体中,从而产生包含一水氢氧化锂的溶液。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中使所述包含氢氧化锂的溶液经受结晶阶段,在所述结晶阶段中将所述氢氧化锂的溶液浓缩并结晶以形成结晶的一水氢氧化锂。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中将所述结晶的一水氢氧化锂从溶液中分离,如通过离心分离,从而生产基本上不含液体的结晶的氢氧化锂产品。

8. 根据权利要求3至7中任一项所述的方法,其中收集在所述分离阶段期间从所述氧化锂中去除的所述硝酸锂液用于进一步加工。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述进一步加工包括将碳酸盐化合物添加到所述硝酸锂液中,使得锂与碳酸盐反应从而产生碳酸锂,其中所述进一步加工在促进所述碳酸锂沉淀的条件下进行。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中将所述碳酸锂沉淀物从溶液中分离,如通过使用脱水离心机分离。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中将与所述碳酸锂沉淀物分离的所述溶液作为碱溶液再循环,用于所述含锂的金属硅酸盐与硝酸反应的方法阶段中。

12. 根据权利要求9至11中任一项所述的方法,其中所述碳酸盐化合物包括碳酸钠和/或碳酸钾,如能够通过添加碳酸钠或碳酸钾作为所述碳酸盐化合物而产生。

13. 根据权利要求9至12中任一项所述的方法,当从属于权利要求7或8时,其中将与所述结晶的一水氢氧化锂分离的所述溶液传送至所述碳酸盐化合物进一步加工。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一热处理工序包括两阶段热处理,所述两阶段热处理包括:

i. 第一加热阶段,在所述第一加热阶段中将所述包含硝酸锂的溶液加热至接近沸腾以去除水和硝酸(当存在时);

ii. 第二加热阶段,在所述第二加热阶段中将所得的接近沸腾的硝酸锂的浆料加热至

约400°C的温度以熔融所述浆料中的所述硝酸锂。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一热处理工序产生包含水和硝酸(当存在时)的蒸气流,其中收集并冷凝所述蒸气流。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第二热处理工序的温度为约600°C以导致熔融硝酸锂分解成氧化锂和氮的氧化物。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第二热处理工序产生包含氮的氧化物的气态流,收集所述气态流并将其传送至硝酸生产过程。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中被传送至所述第一热处理工序的所述包含硝酸锂的溶液基本上不含污染物。

19. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中被传送至所述第一热处理工序的所述包含硝酸锂的溶液在含锂的金属硅酸盐与硝酸反应的方法中产生,所述方法包括:

- i) 将所述硅酸盐矿物与所述硝酸混合;
- ii) 使所述混合物经受浸出过程,所述浸出过程的条件使得将所述硅酸盐矿物中的锂价值物作为硝酸锂浸出到水相中;
- iii) 将所述浸出溶液传送至固液分离阶段以去除剩余的固体;
- iv) 任选地加热所述分离的浸出液以将水和硝酸作为气流馏出,其中收集所述水和硝酸气流并将其用于硝酸的再生;
- v) 使所述浸出液经受一系列反应条件,使得污染物从所述浸出液中基本上沉淀;
- vi) 传送所述溶液通过过滤阶段以去除沉淀物,从而产生包含硝酸锂的基本上不含污染物的溶液用于传送至所述第一热处理工序。

20. 根据权利要求19所述的方法,当从属于权利要求17时,其中从所述第二热处理工序的所述气态流产生的所述硝酸形成在步骤i)中与所述硅酸盐矿物混合的所述硝酸的至少一部分。

21. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述含锂的金属硅酸盐是锂辉石 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$,和/或一系列其他含锂的硅酸盐矿物中的任何一种,包括但不限于透锂长石 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$;锂霞石 LiAlSiO_4 ;锂磷铝石 $(\text{Li}, \text{Na})\text{AlPO}_4(\text{F}, \text{OH})$;以及云母族中的各种矿物,包括锂云母 $\text{K}(\text{Li}, \text{Al}, \text{Rb})_3(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$ 和铁锂云母 $\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ 。

22. 一种用于从包含硝酸锂的溶液生产锂产品的系统,所述溶液如能够通过使含锂的金属硅酸盐与硝酸反应来获得,所述系统包括:

- a. 一个或多个加热的容器,在所述容器中所述包含硝酸锂的溶液能够被加热到以下的程度:由此水和硝酸(当存在时)作为蒸气被去除,并且所得的富硝酸锂的晶体浆料形成熔融液体;
- b. 进一步加热的容器,在所述容器中所述熔融液体被加热以将硝酸锂基本上分解成氧化锂。

23. 根据权利要求22所述的系统,其中所述进一步加热的容器被配置为浮选槽,在所述浮选槽中随着所述硝酸锂分解,所述氧化锂漂浮,从而产生氧化锂和硝酸锂浆料的溢流以及硝酸锂的底流,并且其中所述溢流被传送至固液分离阶段。

24. 根据权利要求23所述的系统,其中所述固液分离阶段包括螺旋压力机,在所述螺旋压力机中所述氧化锂与所述硝酸锂基本上分离。

25. 根据权利要求22至24中任一项所述的系统,其中所述一个或多个加热的容器包括蒸发器,在所述蒸发器中加热所述包含硝酸锂的溶液,以导致水与硝酸(当存在时)一起作为蒸气蒸发,从而产生硝酸锂的过饱和溶液。

26. 根据权利要求25所述的系统,其中所述一个或多个加热的容器进一步包括熔融容器,所述硝酸锂的过饱和溶液被传送到所述熔融容器,并且在所述熔融容器中加热所述硝酸锂的过饱和溶液以熔融所述硝酸锂。

27. 根据权利要求26所述的系统,其中所述熔融容器被间接加热,如通过电感应加热。

28. 根据权利要求22至27中任一项所述的系统,其中所述进一步加热的容器还产生包含氮的氧化物的气态流,其中所述进一步加热的容器被密封以防止此类气体逸出到大气中。

29. 根据权利要求28所述的系统,所述系统进一步包括硝酸厂,将由所述进一步加热的容器产生的所述包含氮的氧化物的气态流传送至所述硝酸厂中,从而产生硝酸。

30. 根据权利要求22至29中任一项所述的系统,其中布置冷凝器以收集并冷凝来自所述一个或多个加热的容器以及当存在时来自所述蒸发器的蒸气。

31. 根据权利要求22至30中任一项所述的系统,其中所述进一步加热的容器被间接加热,如通过电感应加热。

32. 根据权利要求22至31中任一项所述的系统,所述系统进一步包括如下装置,所述装置被布置成从所述进一步加热的容器产生的所述氧化锂生产结晶的氢氧化锂产品。

33. 根据权利要求23或24、或当从属于权利要求23或24时的权利要求25至32中任一项所述的系统,所述系统进一步包括如下装置,所述装置被布置成从所述硝酸锂底流以及从所述固液分离阶段产生的所述硝酸锂生产碳酸锂产品。

用于锂生产的方法和系统

技术领域

[0001] 公开了一种用于从包含硝酸锂的溶液生产锂产品的方法和系统。包含硝酸锂的溶液通常通过使用硝酸从硅酸锂矿物中提取锂的方法来产生。锂产品也可以根据使用者的需求转化为锂化学品产品,特别是碳酸锂和氢氧化锂。还可以生产锂金属。

背景技术

[0002] 锂广泛存在于整个地壳中,其平均浓度为约20百万分率,使其虽然不如其他有价值的金属(如铁和铝)丰富,但远比贵金属(如金和铂)丰富。锂的增长最快的最终用途中的一个电池行业。预计锂离子电池用于电动汽车(EV)的用途将持续推动锂市场,因为对EV的需求也持续增加。另外,在包括能量储存系统和作为合金金属的其他应用中,对锂的需求也在逐渐增加。最终结果是,为了使锂供应能够跟上不断增长的需求,需要可持续的用于生产锂的方法。

[0003] 由于海水中锂的浓度非常低(小于0.2重量百万分率),从海水中回收锂不太可能是经济可行的。尽管海水中总共含有超过2000亿吨锂。

[0004] 目前,从卤水生产的锂占世界生产的锂的大部分。这些卤水中的大多数发源于横跨阿根廷、玻利维亚和智利延伸的所谓“锂三角”地区中的南美盐湖(salt lake)(盐湖(salar))。然而,锂市场严重依赖南美卤水作为锂的主要来源的情况存在几个缺点。这些缺点包括主权风险问题、环境挑战以及这些卤水中所含的经济可回收锂的量的不确定性。此外,当使用暴晒蒸发作为从卤水中回收锂的一个阶段时,加工时间很长(长达数年),这意味着这些方法需要时间来响应锂需求的波动。

[0005] 越来越多地,通过从含锂的硬岩硅酸盐矿物中提取锂来满足世界的锂供应。从硬岩硅酸盐矿物中回收锂的传统途径是昂贵、复杂、危险且具有环境挑战性的。直到最近,这还意味着人们对寻求这些锂来源的兴趣非常小。

[0006] 本发明人已经发明了(WO 2017/106925)使用硝酸从硅酸盐矿物中回收锂的改进方法,提供了相对于已使用超过半个世纪的现有技术的改进。WO 2017/106925的相关内容通过交叉引用的方式并入本公开文本。WO 2017/106925的方法提供了“封闭”方法,其中可以回收用于从金属硅酸盐中提取锂价值物(lithium value)的主要化学品,即硝酸,以重新用于从金属硅酸盐中提取另外的锂价值物。WO 2017/106925描述了如何将通过使金属硅酸盐与硝酸反应而形成的硝酸锂纯化并进一步转化为用于锂电池生产的锂产品(即碳酸锂和氢氧化锂)。WO 2017/106925还描述了如何将氧化锂中间产物转化(即还原)为锂金属。然而,在WO 2017/106925的方法中,硝酸锂的纯化涉及使硝酸锂溶液经受结晶阶段,其中产生中间硝酸锂晶体。这种中间体是基本上纯的硝酸锂晶体产品,然后将其进一步加工成氢氧化锂。结晶是能量密集的过程,并且对于其预期的最终用途,在最终产品的所需纯度方面不一定提供任何另外的益处。

[0007] 锂生产中的其他考虑因素包括开采的矿石来源的地理位置、加工厂的类型、消费者的要求以及在来源、工厂与消费者之间运输锂的相关成本。例如,以锂计,以矿石的形式

运输锂不如以氧化物的形式运输锂经济。另外,以锂计,与以氢氧化物或碳酸盐的形式运输锂相比,以氧化物的形式运输锂更经济。将过程分成多个阶段,使得所述过程中一部分在矿石来源附近进行,其余部分在电池厂附近或由电池厂进行,这样可以提供使锂运输成本降至最低的手段。例如,可以开采矿石并在矿山附近的加工厂中将矿石加工成氧化锂产品。然后将氧化锂运输到电池厂以供进一步加工成氢氧化物等。

[0008] 以上对背景技术的引用并不意味着承认这样的技术形成本领域普通技术人员的公知和/或常识的一部分。上述参考文献也并非旨在限制本文公开的方法和系统的应用。

发明内容

[0009] 本文在第一方面公开了一种用于从包含硝酸锂的溶液生产锂产品的方法。所述包含硝酸锂的溶液可以通过使含锂的金属硅酸盐与硝酸反应来获得。例如,所述包含硝酸锂的溶液可以通过W0 2017/106925中披露的方法获得。在本文中,术语“锂产品”可以包括硝酸锂、氧化锂、碳酸锂、氢氧化锂和锂金属(以及其他包含锂的产品)。

[0010] 所述方法可以包括使所述包含硝酸锂的溶液经受第一热处理工序。在所述第一热处理工序中,可以去除水和硝酸(当存在时)。可以加热所得的富硝酸锂的晶体浆料以产生熔融液体。产生所述熔融液体的所述加热可以在单独的容器/阶段中进行。

[0011] 所述方法还可以包括将所述熔融液体传送至第二热处理工序。在所述第二热处理工序中,可以加热所述熔融液体以将硝酸锂基本上分解成氧化锂。如上所述,所述氧化锂可以是所述方法生产的所述“锂产品”,或者所述氧化锂可以被进一步加工以生产例如碳酸锂、氢氧化锂和/或锂金属(其中包括其他产品)。

[0012] 本文公开的方法和系统优于现有技术的明显优点在于,可以使用相对简单的流程从包含硝酸锂的溶液生产电池级氢氧化锂和商品级碳酸锂。例如,所述方法和系统可以具有比现有技术中已知的先前方法(包括申请人在W0 2017/106925中披露的方法)更少的纯化步骤,从而降低了资本/操作成本和操作复杂性。

[0013] 此外,相对简单性允许将如本文所公开的方法和系统安装在现有的锂矿和选矿厂附近。例如,所述方法和系统可以被“模块化/集装箱化”,如下面更详细地解释的。用于所述方法和系统的设施可以由与矿山/选矿厂相同的所有者/运营商拥有和操作,从而允许他们对他们的初始产品增值。所述方法和系统的灵活性可以进一步允许所有者/运营商在例如氧化锂为最终产品的阶段终止所述方法。由于氧化锂含有高重量百分比的锂,因此运输氧化锂产品比运输更熟悉的最终锂产品(氢氧化物/碳酸盐)确保甚至更大地降低运费成本。可以将所述氧化锂直接出售给例如电池厂,所述电池厂可以根据需要在其自己的设施中将不太纯的氧化物转化为高纯度的氢氧化锂。可替代地,所有者/运营商可以决定通过简单添加另外的设备(例如氢氧化锂结晶罐)来现场加工高纯度氢氧化锂(和碳酸盐)。

[0014] 在一些实施方案中,在所述第二热处理工序中,可以允许在硝酸锂的分解期间生产的所述氧化锂漂浮到所述熔融液体的顶部,从而产生氧化锂和硝酸锂浆料的溢流以及硝酸锂液的底流。这样的浮选阶段可以促进硝酸锂从所述氧化锂分离。

[0015] 在这方面,在一些实施方案中,所述方法可以进一步包括将所述氧化锂和硝酸锂浆料传送至分离阶段。在所述分离阶段中,可以将所述硝酸锂从所述氧化锂基本上去除。例如,所述分离阶段可以产生氧化锂晶体。

[0016] 例如,在一些实施方案中,所述分离阶段可以包括液体去除阶段,在所述液体去除阶段中将所述硝酸锂作为液体从所述氧化锂固体基本上去除,从而产生氧化锂晶体。例如,所述液体去除阶段可以包括螺旋压力机。

[0017] 在一些实施方案中,可以将所述氧化锂晶体传送至熟化阶段。在所述熟化阶段中,可以将控制量的水添加到所述氧化锂晶体中,从而可以产生包含一水氢氧化锂的溶液。所述包含一水氢氧化锂的溶液可以构成所述方法的产品。

[0018] 在一些实施方案中,可以使所述包含氢氧化锂的溶液经受结晶阶段(例如以生产更纯形式的一水氢氧化锂)。在所述结晶阶段中,可以将所述氢氧化锂的溶液浓缩并结晶以形成结晶的一水氢氧化锂。

[0019] 在一些实施方案中,可以从溶液中分离所述结晶的一水氢氧化锂,从而生产基本上不含液体的结晶的氢氧化锂产品。例如,可以通过离心来实现所述分离。所得的一水氢氧化锂晶体可以构成所述方法的产品。

[0020] 在一些实施方案中,可以收集在所述分离阶段期间从所述氧化锂中去除的所述硝酸锂液用于进一步加工。例如,所述进一步加工可以包括将碳酸盐化合物添加到所述硝酸锂液中(例如在碳酸锂沉淀阶段中),使得锂可以与碳酸盐反应,从而产生碳酸锂。所述进一步加工可以在促进碳酸锂沉淀的条件下进行。

[0021] 在一些实施方案中,可以从溶液中分离所述碳酸锂沉淀物。例如,可以通过使用脱水离心机实现所述分离。所述碳酸锂沉淀物可以构成所述方法的产品。

[0022] 在一些实施方案中,可以将与所述碳酸锂沉淀物分离的所述溶液作为碱溶液再循环。所述碱溶液可以用于所述含锂的金属硅酸盐与硝酸反应的方法阶段。所述碱溶液可以用作中和溶液。

[0023] 在一些实施方案中,所述碳酸盐化合物可以包括碳酸钠和/或碳酸钾,如可以通过添加碳酸钠或碳酸钾作为所述碳酸盐化合物而产生。

[0024] 在一些实施方案中,可以将与所述结晶的一水氢氧化锂分离的所述溶液传送至所述碳酸盐化合物进一步加工。例如,可以将所述分离的溶液传送至所述碳酸锂沉淀阶段。

[0025] 在一些实施方案中,所述第一热处理工序可以包括两阶段热处理。所述两阶段热处理可以包括第一加热阶段,在所述第一加热阶段中将所述包含硝酸锂的溶液加热至接近沸腾以去除水和硝酸(当存在时)。所述两阶段热处理可以进一步包括第二加热阶段,在所述第二加热阶段中将所得的接近沸腾的硝酸锂的浆料加热至约400°C的温度以熔融所述浆料中的所述硝酸锂。通常,因为这些阶段在不同的温度下操作,所以这些阶段(例如容器)是分开的。然而,这些阶段可以在以不同条件操作的单个容器中进行。

[0026] 在一些实施方案中,所述第一热处理工序可以产生包含水和硝酸(当存在时)的蒸气流。可以收集并冷凝所述蒸气流。例如,所冷凝的蒸气流可以提供生产用水和/或稀硝酸溶液。

[0027] 在一些实施方案中,所述第二热处理工序中的所述熔融硝酸锂内的温度可以为约600°C。这样的温度可能导致熔融硝酸锂分解成氧化锂和氮的氧化物。可以收集包含氮的氧化物的气态流,并且例如将其传送至硝酸生产过程。可以将所述硝酸再循环用于从硅酸锂矿物原料中提取更多的锂至所述方法。

[0028] 在一些实施方案中,被传送至所述第一热处理工序的所述包含硝酸锂的溶液可以

基本上不含污染物。例如,所述硝酸锂溶液可以已经根据如WO 2017/106925中所述的纯化工序进行处理。

[0029] 例如,被传送至所述第一热处理工序的所述包含硝酸锂的溶液可以通过提取方法来产生,在所述提取方法中可以使含锂的金属硅酸盐与硝酸反应。所述提取方法可以包括将所述硅酸盐矿物与所述硝酸混合。所述提取方法还可以包括使所述混合物经受浸出过程,所述浸出过程的条件使得可以将所述硅酸盐矿物中的锂价值物作为硝酸锂浸出到水相中。

[0030] 所述提取方法可以进一步包括将所述浸出溶液传送至固液分离阶段以去除剩余的固体。

[0031] 所述提取方法还可以进一步包括任选地加热所分离的浸出液以将水和硝酸作为蒸气流馏出。可以收集所述水和硝酸蒸气流并用于硝酸的再生。可以将所述硝酸再循环用于从所述硅酸锂矿物原料中提取更多的锂。

[0032] 所述提取方法可以另外包括使所述浸出液经受一系列反应条件,使得污染物可以从所述浸出液中基本上沉淀。所述提取方法可以最终包括将所述溶液传送通过过滤阶段以去除沉淀物,从而产生包含硝酸锂的基本上不含污染物的溶液,然后可以将其传送至所述第一热处理工序。

[0033] 在一些实施方案中,从所述第二热处理工序的所述蒸气流产生的所述硝酸可以形成在所述提取方法中与所述硅酸盐矿物混合的所述硝酸的至少一部分。

[0034] 在一些实施方式中,所述含锂的金属硅酸盐可以包括锂辉石($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)。所述含锂的金属硅酸盐还可以包括一系列其他含锂的硅酸盐矿物中的任何一种,包括但不限于透锂长石 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$;锂霞石 LiAlSiO_4 ;锂磷铝石 $(\text{Li},\text{Na})\text{AlPO}_4(\text{F},\text{OH})$;以及云母族中的各种矿物,包括锂云母 $\text{K}(\text{Li},\text{Al},\text{Rb})_3(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ 和铁锂云母 $\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ 。所述含锂的金属硅酸盐还可以包括锂-硼矿物贾达尔石 $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$,或者也写作 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{SiO}_2)_2 \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0035] 在第二方面,本文还公开了一种用于从包含硝酸锂的溶液生产锂产品的系统。如上所述,由所述系统生产的所述锂产品可以包括硝酸锂、氧化锂、碳酸锂、氢氧化锂和锂金属(以及其他包含锂的产品)。所述系统包括一个或多个加热的容器,在所述容器中所述包含硝酸锂的溶液能够被加热到以下的程度:由此水和硝酸(当存在时)可以作为蒸气被去除,并且所得的富硝酸锂的晶体浆料可以形成熔融液体。

[0036] 所述系统还可以包括进一步加热的容器,在所述容器中所述熔融液体可以被加热以将硝酸锂基本上分解成氧化锂。

[0037] 在一些实施方案中,所述进一步加热的容器可以被配置为浮选槽。在由此配置的所述进一步加热的容器中,随着所述硝酸锂分解,所述氧化锂可以漂浮,从而产生氧化锂和硝酸锂浆料的溢流以及硝酸锂的底流。可以将所述溢流传送至固液分离阶段。

[0038] 在一些实施方案中,所述进一步加热的容器可以产生包含氮的氧化物的气态流。所述进一步加热的容器也可以被密封以防止此类气体逸出到大气中。在一些实施方案中,所述进一步加热的容器可以被间接加热,如通过电感应加热。

[0039] 在一些实施方案中,所述固液分离阶段可以包括螺旋压力机,在所述螺旋压力机中所述氧化锂可以与所述硝酸锂基本上分离。

[0040] 在一些实施方案中,所述一个或多个加热的容器可以包括蒸发器。在所述蒸发器中,可以加热所述包含硝酸锂的溶液,以导致水与硝酸(当存在时)一起作为蒸气蒸发,从而可以产生硝酸锂的过饱和溶液。

[0041] 在一些实施方案中,所述一个或多个加热的容器可以进一步包括熔融容器,所述饱和至过饱和的硝酸锂溶液可以被传送至所述熔融容器。在所述熔融容器中,可以加热所述硝酸锂的过饱和溶液以熔融所述硝酸锂。所述熔融容器可以被直接或间接加热,如通过电感应加热。

[0042] 如上所述,所述一个或多个加热的容器可以包括与所述熔融容器分开的蒸发器。然而,在一些实施方案中,蒸发和熔融可以在以不同条件操作的单个容器中进行。

[0043] 在一些实施方案中,所述系统可以进一步包括硝酸厂。可以将主要由所述进一步加热的容器产生的包含氮的氧化物的气态流传送至所述硝酸厂,从而产生硝酸。如上所述,所述硝酸可以再循环用于从所述硅酸锂矿物原料中提取更多的锂。

[0044] 在一些实施方案中,可以布置冷凝器以收集并冷凝来自所述一个或多个加热的容器以及当存在时来自蒸发器的蒸气。

[0045] 在一些实施方案中,所述系统可以进一步包括如下装置,所述装置被布置成从所述进一步加热的容器产生的氧化锂生产结晶的氢氧化锂产品。

[0046] 在一些实施方案中,所述系统可以进一步包括如下装置,所述装置被布置成从所述含硝酸锂的底流生产碳酸锂产品。所述装置还可以被布置成从所述固液分离阶段产生的所述硝酸锂生产碳酸锂产品。

附图说明

[0047] 现将仅以举例的方式参考以下附图来描述方法和系统的实施方案,在所述附图中:

[0048] 图1是用于从含锂的硅酸盐矿物中回收锂产品的总体方法的一般化流程框图。

[0049] 图2是用于从包含硝酸锂的溶液中回收锂的方法的方法流程图的示意图。

[0050] 图3是第一热处理工序的方法流程图的示意图。

[0051] 图4是第二热处理工序的方法流程图的示意图。

[0052] 图5是硝酸生产设施的方法流程图的示意图。

[0053] 图6是将氧化锂转化为一水氢氧化锂的氢氧化锂生产区域的方法流程图的示意图。

[0054] 图7是将硝酸锂转化为碳酸锂的碳酸锂生产区域的方法流程图的示意图。

[0055] 图8和图9是从含锂的硅酸盐矿物生产纯化的硝酸锂的方法流程图的示意图,将纯化的硝酸锂传送至图2的方法。

具体实施方式

[0056] 在以下具体实施方式中,参考形成具体实施方式的一部分的附图。在具体实施方式中描述的、在附图中描绘的和在权利要求中限定的说明性实施方案并不旨在具有限制性。在不脱离所呈现的主题的精神或范围的情况下,可以利用其他实施方案并且可以作出其他改变。将容易理解,如本文总体描述和在附图中展示的本公开文本的多个方面可以以

各种各样的不同配置来排列、替换、组合、分离和设计,本公开文本中考虑所有这些配置。

[0057] 以下描述公开了用于从包含硝酸锂的溶液中回收锂产品的方法和系统的实施方案。从包含硝酸锂的溶液中可以生产至少三种锂产品(氧化锂、氢氧化锂和碳酸锂)以及硝酸。所述方法和系统被设计为附属于上游方法,其中将锂从含锂的金属硅酸盐中浸出以形成包含硝酸锂的溶液。下面参考图8和图9描述该上游方法的例子。所述方法和系统优于现有技术的优点在于,在生产锂产品之前不需要使硝酸锂结晶。

[0058] 图1是用于锂提取的方法10以简单框图形式示出的概念流程图,在所述方法中从含锂的金属硅酸盐12和硝酸18产生包含硝酸锂的溶液22。下面参考图8和图9更详细地说明和描述纯化的硝酸锂溶液22的锂提取和生产的方法10。

[0059] 附加到锂提取方法10的是用于从纯化的硝酸锂溶液22中回收锂产品的方法20。下面参考图2至图7更详细地描述方法20。

[0060] 通常,使用硝酸从含锂的金属硅酸盐中提取锂的方法10将是如申请人在W0 2017/106925(其相关内容通过引用并入本文)中阐述的方法中概述的方法的第一阶段。在这方面,在包含硝酸锂的溶液的初始纯化之后,将所述溶液传送至方法20的第一热处理阶段,即,并非传送至W0 2017/106925的结晶罐。

[0061] 然而,应当理解,包含硝酸锂的溶液可以通过其他手段来产生。例如,包含硝酸锂的溶液可以通过使用申请人的共同未决专利W0 2020/107074(其相关内容通过引用并入本文)中披露的方法对包含锂的盐湖卤水进行化学处理来产生。

[0062] 应当理解,可以对图1至图9中展示的方法10和方法20进行模块化/集装箱化,由此每个模块/集装箱可以限定总体方法的一个或多个不同阶段。此外,每个模块/集装箱大部分可以在工厂环境中制造和组装,然后可以运输到新的锂精炼厂所在地并在那里快速且方便地组装。这代表了有吸引力的选择,因为锂矿石精炼厂通常位于偏远地区(例如,靠近其主矿和选矿厂)。在偏远地区,精炼厂建造成本通常比其在人口更稠密地区高得多。此外,在偏远地区,确保合格的操作人员更具挑战性且更昂贵;并且建设时间可能会因恶劣天气而延迟更长时间。另一方面,邻近或以其他方式靠近主锂矿石矿和选矿厂建造精炼厂的优点是明显的,至少对于图1至图9的方法10和方法20而言如此。例如,这独特地且基本上消除了将大量昂贵且危险的化学品从矿山/选矿厂运输到遥远的加工地点的需要,并且还消除了将所述化学品使用的很大程度上无价值的化学副产物运输到合适的无害处置地点的需要。同样,来自图1至图9的方法10和方法20的唯一残余物是浸出的锂辉石浓缩物,其是惰性的、自由排水的、细碎固体,能够方便地将其返回到主矿场,在那里可以将其与也会产生的通常显著更大量的选矿废料共混。

[0063] 举例来说,在中试规模下,模块化的/集装箱化的工厂可以包括多达四个这样的模块。可以将方法设备安装在三个撬装块上,每个撬装块具有标准“20英尺”(TEU)货运集装箱的地板面积。TEU尺寸可以使得所有方法设备的高度小于2.8米,从而允许公路运输。可以将设备固定在耐酸FRP底座/地板上。底架可以形成容纳任何溢出和泄漏的堤岸。地板可以被加固,以承受设备操作的作业质量和正应力。

[0064] 模块/集装箱可以按顺序组装。例如,这可以允许在建造后续模块/集装箱的同时评价上游方法(例如,图8和图9的方法阶段10)并展示其性能。第一个模块/集装箱甚至可以在决定继续建造的三个月内准备就绪,且其他模块/集装箱能够按顺序跟进(例如,以4-6周

的间隔),使得可以在决定继续进行建造的6个月内展示全过程。

[0065] 纯化的富硝酸锂的富浸出液(PLS)的生产

[0066] 如W0 2017/106925中所概述的,并且如图1、图8和图9中进一步详细说明的,为了产生用于在图2至图7的方法20中使用的纯化的硝酸锂溶液22,首先活化包含锂的金属硅酸盐12(如 α 锂辉石),如通过煅烧来活化,从而主要产生 β 锂辉石。 β 锂辉石(图8)形成用于图8和图9中所示的方法的起始材料800。

[0067] 在硝酸中的锂辉石消化(中试规模工厂的模块1)

[0068] 将 β 锂辉石800进料至进料混合器802,在那里它与浓硝酸804的流混合,所述浓硝酸标称50%,但范围在28%与68%之间,并且是过量的(例如这在图1中显示为流18)。硝酸804可以在硝酸生产厂50(下文所述)中生产。

[0069] 一旦批料在进料混合器802中混合,将进料混合器的内容物转到进料储料罐806中,所述进料储料罐采用装有搅拌器的有盖聚丙烯罐的形式,以防止进料材料分离。在罐806中,将内容物混合并维持在环境温度(例如约25°C)下。在方法10中,罐806可用于提供流动“缓冲区”,由此其内容物可被间歇性地加满,但随后连续地进料至消化反应器820,在那里 β 锂辉石被硝酸“消化”,即浸出。

[0070] 在消化反应器820中,使硝酸和 β 锂辉石的混合物经受升高的温度和压力,以使锂从 β 锂辉石基质中释放并形成包含硝酸锂和其他杂质的溶液。可以伴随锂浸出以形成溶液的一部分的存在于 β 锂辉石中的其他污染物可以包括铁、铝、二氧化硅、钾和钠。

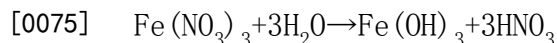
[0071] 经由合适的反应器进料泵808将罐806的内容物从所述罐泵送至消化反应器820。泵808可以包括蠕动泵,所述蠕动泵配备有变速驱动器以调节 β 锂辉石/硝酸浆料至消化反应器820的流动。泵808通常将浆料加压至6-8巴表压,并迫使所述浆料通过再生螺旋热交换器810(合适的螺旋热交换器是由Alfa Laval供应的钛制螺旋热交换器)。在热交换器810中,从消化反应器820中排出的热浆料流812预加热 β 锂辉石/硝酸浆料,使得当浆料被传送至消化反应器820时可达到接近180°C最大值的温度。可以提供辅助电加热器814。通常,电加热器814仅在启动和过程失稳期间使用。在任何情况下,热交换器810和任选的电加热器814组合以将进入消化反应器820的浆料进料温度升高至180°C最大值。

[0072] 如所描绘的消化反应器820包括三隔室高压釜(并且基本上由钛制造)。在正常操作期间,反应器820的总体积的大约三分之一专用于气相。高压釜消化反应器820也可以以显著更低的液相:气相体积操作,以允许探索更低的滞留时间。浆料在高压釜消化反应器820中的标称滞留时间为至多60分钟。通过连续监测反应器的作业质量来确保反应器820的正确填充,并且在其偏离设定点的情况下,相应地调节反应器进料泵808的速度。

[0073] 在消化反应器820的操作中,沿其长度移动的反应器内容物的水相中的游离硝酸浓度逐渐降低,从其进料端下降。消化反应器820的操作是完全连续的。在操作期间,过量的水蒸气和硝酸作为流809被蒸馏出,所述流可以被传送至例如硝酸厂50,用于再生浓硝酸以供在消化反应器820中再利用。另外地或可替代地,流809可以被冷凝以提供(例如弱酸)生产用水,在下文中提及所述生产用水的使用。

[0074] 用于消化反应器820中锂价值物浸出的反应时间短。例如,从煅烧的锂辉石浓缩物中提取锂价值物通常在15分钟内超过95%,如通过使用显著过量的硝酸所确保的。或者,消化反应器820可以以更长的反应时间操作以促进二次反应,如硝酸铁的自动水解。值得注意

的是,在以硝酸大量过量为标志的条件下,硝酸铁自动水解的平衡(理想地)保持在左侧:



[0076] 然而,根据超过从锂辉石浓缩物中浸出锂价值物所需的化学计量量添加多少硝酸,以及该过量酸中有多少用于将其他金属(特别是铁和铝)作为硝酸盐浸出到溶液中,总游离硝酸浓度可以落在上述反应中的平衡可以开始向右移动的程度,从而导致特别是氢氧化铁沉淀物的形成,即使在溶液中仍然存在大量游离硝酸时。

[0077] 离开消化反应器820的热浆料流812在再生螺旋热交换器810中通过进入的消化反应器进料浆料快速逆流冷却至低于100°C。该冷却进一步阻止多余硝酸对浸出的锂辉石中的杂质-金属价值物的消化。

[0078] 离开螺旋换热器810的浆料流经减压控制阀816以将其压力降低到环境压力,然后流入有盖且搅拌的过滤器进料罐818中。在所述方法的操作参数下,进料罐818的有效体积足以容纳反应浆料多达两个小时的流量。将部分冷却的环境压力的反应浆料经由尾矿过滤器进料泵822从过滤器进料罐818泵送至呈板框压滤机824形式的尾矿产滤机。

[0079] 在每个过滤循环开始时,打开过滤器进料泵822以填充板框压滤机824。一旦压滤机824中的背压升高到与过滤器进料泵822的输入管线内的背压基本上相等,则确立填充完成,于是关闭过滤器进料泵。使用板框压滤机824,过滤来自消化反应器820的部分冷却的产物浆料中存在的固体以在压滤机中形成滤饼。

[0080] 接下来,将接纳热洗涤用水828的电磁阀826打开期望的洗涤时间以洗涤滤饼。所用洗涤用水的量将按所需滤饼洗涤的程度来设定,但通常使用与滤饼至少等质量的洗涤用水。在洗涤完成时,关闭洗涤用水供应阀826,并打开电磁控制的空气流量阀830,以允许压缩空气832被传送至压滤机824中,从而从滤饼吹除过量水分。可以遵循多种控制方案,但是优选的过滤方法是持续进行洗涤和/或空气干燥循环,直到在过滤器进料罐818中积累足够浆料用于下一个完整过滤循环。在最终干燥循环结束时,关闭空气流量阀830,并且打开压滤机824用于排出滤饼。低水分滤饼(浸出的锂辉石浓缩物)从滤布中排出,以被收集在料斗或其他接收容器中,从而形成贫瘠残余物/尾矿流834。这可以随后被处置掉(例如,通过将其用作生产水泥的成分)。洗涤用水流828的至少一部分也可被回收用于在所述方法的其他地方使用。

[0081] 压滤机824的滤液作为富浸出液(PLS)流836定期排出,其为基本上澄清的溶液,包含硝酸锂、硝酸铝和更少量的铁、碱金属钠和钾和钙以及甚至更少量的一系列其他金属的硝酸盐,以及硝酸,导致pH值低于零。将流836收集在粗PLS储料罐838(例如,装配有防尘盖的另一个聚丙烯罐)中。将所述流通过粗PLS输送泵840从罐838定期输送到所述方法的纯化阶段(下面参考图9所描述)。

[0082] 富浸出液的纯化(模块2)

[0083] 现在参考图9,将包含硝酸锂和其他杂质的粗PLS(富浸出液)900经由输送泵840泵送至一系列纯化和中和阶段。在这些阶段中,添加试剂以促进基础金属沉淀并中和残留硝酸。通过将溶液和沉淀物传送至固液分离阶段来去除固体沉淀物。这些纯化和中和阶段的最终结果是包含硝酸锂的基本上不含污染物的溶液22。溶液22也基本上不含硝酸。下面还参考实施例1更详细地描述了包含硝酸锂的溶液中剩余污染物的典型浓度和所述溶液作为方法20的进料的适合性。

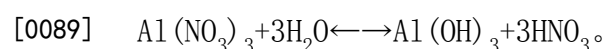
[0084] 如上所述,通过输送泵840从粗PLS储料罐838泵送来自尾矿压滤机824的滤液838(即粗PLS),所述滤液为以下物质的热(接近沸腾)水溶液:硝酸锂;连同也通过硝酸从矿物浸出的其他金属的硝酸盐:铝、一些残留的铁和其他过渡金属、钙、镁、钠、钾和磷酸根离子;加上超过将从浓缩物中浸出的各种阳离子转化为硝酸盐所需量的剩余游离硝酸;连同在尾矿压滤机824中添加的洗涤用水。

[0085] 该热粗PLS 900进入电加热的PLS蒸发器904(即经由电加热夹套902加热),在那里大部分挥发物(即水和硝酸)作为流906被煮沸去除。PLS蒸发器904(其在商业规模的工厂中可以由三效或更多效构成的多效蒸发器,或具有12级或更多级的多级闪蒸系统)被制成大至足以容纳浓缩液的多达一小时的产量,以允许大部分铝和三价铁价值物的水解有时间进行到基本完成,如下所述。

[0086] PLS蒸发器系统904被操作到仅剩余主要是硝酸锂的饱和溶液加上其晶体的点,并且所述溶液和晶体形成致密但可泵送的浆料。即使蒸发基本上在环境压力下进行,但是由于硝酸盐溶液高度浓缩,甚至饱和,导致其沸点显著升高,所以最终饱和溶液中的温度可能超过180°C,之后浆料不再是可泵送的。测试工作表明,在达到该点之前,由于硝酸锂的高易潮解性,几乎全部游离硝酸都被煮沸去除:硝酸锂对水的强大吸引力使得硝酸可优先被煮沸去除。在实践中,PLS蒸发器904的操作使得PLS中的可溶物浓度不会前进至超过其不再是可泵送浆料的点,也不会显著超过硝酸锂晶体开始形成的点(例如,当煮浓的液体的温度达到约180°C时)。

[0087] 在PLS蒸发器中在约120°C的温度下煮沸去除的合并的富硝酸蒸气相906在接近环境压力下流至硝酸生产阶段50(位于例如模块3中,如下所述)。涉及蒸发系统(如多效蒸发或多级闪蒸)的实施方案可导致产生不只一个富硝酸蒸气相,而是几个这样的相,其范围可从基本上纯的水蒸气到浓硝酸蒸气。这些分离的相可以单独与其他相组合冷凝,并且再循环至整体方法10和方法20的多个部分,包括直接再循环至进料混合器802,再循环至硝酸厂50,或再循环至各自用于储存生产用水或不同浓度的硝酸溶液的多个储料罐。

[0088] 对来自蒸发器系统904中的液相的大部分未反应(过量)硝酸的提馏降低了PLS的pH浓度(即,提高了pH值),但仅提高至约pH 1-2。这允许在消化反应器820中从锂辉石浓缩物中提取并通过硝酸作为硝酸盐吸收至溶液中的铁和铝价值物大部分自动沉淀。更具体地说,以下可逆反应中的平衡向右移动(对于上述三价铁,观察到这基本上相同):



[0090] 这个等式是一种简化;氢氧化铝含有大量的锂价值物,约5%的所述价值物是从消化反应器820中的β锂辉石回收的,达到如下点:其中“氢氧化物”可能最好描述为水合铝酸锂,具有接近 $\text{LiAl}(\text{OH})_2$ 的分子式。

[0091] 在所述方法中,还寻求回收该锂。在这方面,将来自PLS蒸发器的饱和液体/晶体浆料(包括其氢氧化铁和(主要)氢氧化铝晶体的负荷)通过合适的容积式泵908泵送到本实施方案中的封闭的搅拌储存容器,即过滤器进料罐910。过滤器进料罐910保持在6-8巴的压力和约180°C的温度下。过滤器进料罐910与足够的热洗涤用水912的流量一起操作,如以稀释PLS液以重新溶解任何硝酸锂晶体,并确保在低至80°C的温度下不会发生硝酸锂或其他硝酸盐的结晶。通过电磁阀和止回阀配对914控制洗涤用水912的流量,以维持水相中的硝酸浓度低于5% HNO_3 。对罐910中的共混物加压允许维持沸点温度高于180°C。罐910中的压力

也可以经由压缩空气管线916(压缩至高达约1,000kPa)进行控制/调节,通过电磁阀和止回阀配对918进行控制。

[0092] 根据需要,弱硝酸进料流920也可以经由电磁阀和止回阀配对922转向至罐910,以将罐910中的硝酸浓度维持在低于5%的期望水平。此弱硝酸本身被制备并保持在储料罐924中,并且可以通过经由阀928进料强硝酸流926(在所述方法的其他地方产生,例如在工厂50中)来制备。强硝酸926在储料罐924中与一部分热洗涤用水912混合,热水部分的进料经由阀930控制。产生的弱硝酸920经由泵932从储料罐924中泵出。

[0093] 在加压过滤器进料罐910中维持的高温和高压条件下,稀硝酸(从PLS蒸发步骤/阶段904保留的)浸出氢氧化铝沉淀物中的锂价值物,以在溶液中形成更多的硝酸锂。在过滤器进料罐910中提供的滞留时间为约2小时,足以使更多的铝价值物沉淀并且使锂价值物从所有这些中完全浸出。

[0094] 来自过滤器进料罐910的液相在压力下经由止回阀和控制阀配对934流动到另外的压滤机936(其他过滤或包括离心的布置也是可能的)。以与压滤机824类似的方式,通过相应的电磁阀和止回阀配对938通过来自流912的热洗涤用水和来自管线916的压缩空气向压滤机936进料。用于滤液洗涤(即冲洗滤饼的剩余硝酸盐价值物)的弱硝酸920也可以经由其相应的电磁阀和止回阀配对938进料至压滤机936。

[0095] 来自压滤机936的滤饼940定期从滤布中排出,以被收集在料斗或其他接收容器中,并由此再次形成贫瘠残余物/尾矿流。此流940可以与来自浸出阶段(模块1,图8)的尾矿残余物合并,并且可以随后类似地处置。

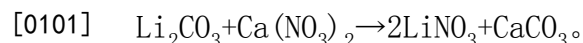
[0096] 来自压滤机936的滤液流942被传送至随后的纯化阶段。如所说明,所述纯化阶段包括一系列三个搅拌沉淀罐,其被布置用于通过添加氢氧化锂溶液944(即来自下游产品方法)来顺序地去除残留的铝等价值物。

[0097] 第一个这样的沉淀罐946被配置用于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀。第二个(下一个)沉淀罐947被配置用于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。第三个(下一个)沉淀罐948被配置用于 CaCO_3 沉淀。

[0098] 滤液流942被传送至第一沉淀罐946,在那里将溶液pH升高至约2-3,于是任何残留的铝价值物作为氢氧化物沉淀(由于高硝酸锂浓度,氢氧化物作为可过滤的结晶固体而非凝胶沉淀)。然后将所得的上清液传送至第二沉淀罐947,在那里将溶液pH升高至约pH 9.5,以使镁价值物根据下式作为不溶性氢氧化镁沉淀:



[0100] 如果期望(或根据需要),在第三沉淀罐948中通过使残余的钙作为不溶性碳酸钙(方解石)沉淀来将其去除,但是此次还添加正确量的碳酸锂950(即来自下游产品方法)。碳酸锂流950引起以下反应:



[0102] 使液体通过沉淀罐946、947、948是由精滤器进料泵952驱动的(即泵952抽吸液体经过罐946、947、948)。将液体通过所有三个罐时(以及在通过精滤器进料泵952泵送时)在液体中积累的沉淀的固体传送至第四搅拌罐(即过滤器进料罐954)中。通过此阶段,沉淀的固体以低量存在,并且通过将来自过滤器进料罐954的液体传送至合适的精滤器956而将其去除和洗涤。同样,由于高浓度的锂和硝酸根离子,所有沉淀的固体都是作为可脱水的结晶固体而非凝胶来去除和洗涤的。收集由精滤器956滤出的固体,并将其作为流958进料到合

并的来自浸出阶段的尾矿流和压滤机尾矿940中,用于处置。

[0103] 应注意,存在成对操作四个罐(即三个沉淀罐946、947、948和单个过滤器进料罐954)的选择:前两个罐沉淀铝价值物,后两个罐沉淀镁价值物。

[0104] 纯化阶段946-948产生纯化的硝酸锂溶液22。虽然此溶液可包含所述方法的产品,但通常进一步处理纯化的硝酸锂溶液22以生产氧化锂以及下游产品,包括氢氧化锂、碳酸锂和锂金属。

[0105] 方法(20)-从纯化的PLS中回收锂产品(图1-7)。

[0106] 以下部分描述了整体方法的优选实施方案,其中在从粗PLS的生产到固体氧化锂的生产始终避免结晶。因此,此总体描述代表了美国专利10,131,968和美国专利10,883,156中描述的技术的替代方案,因为高纯度氧化锂中间产物的生产需要纯结晶硝酸锂从纯化的PLS结晶,以除去在去除所有第2族和第3族金属之后残留的碱金属。

[0107] 参考图1,将纯化到不含除碱金属外的金属的程度的包含硝酸锂的溶液22传送至第一加热工序30,下面将参考图3对其进行更详细的描述。在加热工序30中,水32从所述溶液中蒸发。蒸发的水32被收集并冷凝和储存36以供在所述方法中再利用。剩余的硝酸蒸气可以用蒸发的水32来夹带。在加热工序30中,将所得的富硝酸锂的晶体浆料加热以形成硝酸锂熔体34(熔融液体)。

[0108] 熔融的硝酸锂熔体34被传送至第二加热工序40,下面参考图4对其进行更详细的描述。在第二加热工序40中,硝酸锂熔体34被更剧烈地加热,以使硝酸锂基本上分解成氧化锂44以及包含氮氧化物(NO_x)加一些氧的气态流42。

[0109] 收集在第二加热工序40中从硝酸锂分解形成的气态 NO_x 流42,并将其传送至硝酸生产设施50,下面参考图5对其进行更详细的描述。

[0110] 当硝酸锂在第二加热工序40中分解时,所形成的氧化锂倾向于漂浮到顶部,从而形成硝酸锂中的氧化锂浆料的溢流,其填充有其他分解产物的气泡:气体一氧化氮、二氧化氮和氧的共混物。溢流的浆料首先进入圆周流槽,其中基本上所有的气泡破裂,从而释放气态产物以留下固体氧化锂晶体在熔融硝酸锂中的两相浆料。此浆料流至固液分离系统,在那里通过(在一个实施方案中)使用螺旋压力机将未分解的硝酸锂液与固体氧化锂分离。螺旋压力机从氧化锂中“挤压”富硝酸锂液以生产呈饼形式的氧化锂产品44。将富硝酸锂液返回到分解容器404以进行再循环。

[0111] 由于该富硝酸锂液还含有钠和钾的硝酸盐(并且也许有少量的铷和铯的硝酸盐,到这些通常稀有的碱金属包含在锂辉石浓缩物中的程度),因此这些碱金属硝酸盐将在分解容器404的内容物中积累,它们相对于硝酸锂的浓度随着越来越多的硝酸锂被分解而稳定增加。在实践中,此方法可能达到极限,因为来自螺旋压力机的氧化锂饼(在此实施方案中)将不可避免地在形成饼的压实的氧化锂晶体之间的间隙中包括这些碱金属硝酸盐中的一些。最终将出现这样的情况,其中从循环硝酸锂液(分解容器至螺旋压力机液并回到分解容器)中去除的此类碱金属硝酸盐的量将与这些碱金属硝酸盐作为分解容器的新鲜进料进入此循环流的速率相匹配。

[0112] 因此,如所述形成的氧化锂饼不是纯产物,而是“粗”硝酸锂。需要进一步纯化才可认为其作为用于锂电池制造的进料是可接受的。

[0113] 已经提及授予发明人的先前专利,例如US10,131,968和US10,883,156,其描述了

用于生产高纯度氧化锂作为关键方法中间体或最终产品的技术。它们包括另外的方法步骤:部分纯化的富浸出液(PLS)的结晶,即,硝酸锂溶液如此纯化,使得此PLS中存在的唯一杂质元素是钠和钾(以及可能的铷和铯,如果存在于精炼厂的锂辉石浓缩物进料中),也作为硝酸盐存在。但是,尽管比其他锂矿物精炼方法必须经历的结晶过程(例如,通过使用硫酸而非可方便地回收的硝酸来使硫酸钠副产物结晶,如在发明人的相关专利和申请中)显著更简单,但是结晶是一个复杂且昂贵的过程,最好不在偏远的矿场进行。

[0114] 本申请的一个特征是用最少的结晶阶段生产电池级锂化学品,特别是用仅一个结晶阶段生产一水氢氧化锂的纯晶体:该结晶阶段用于最终的一水氢氧化锂产品。

[0115] 本申请的另一个特征是使得能够方便地将把富锂矿物精炼成电池级锂化学品的全过程分到两个位置:在矿山/选矿厂地点处或附近生产粗氧化锂产品,其为精炼厂进料的来源(例如,6%氧化锂含量的锂辉石浓缩物,通常缩写为SC6);以及位于锂电池制造设施处或附近的“精加工”阶段,其中粗氧化锂被转化为纯的电池级氢氧化锂(或者,如果需要,转化为碳酸盐,通过诉诸尤其在发明人的美国专利10,131,968中阐述的技术)。

[0116] 这在下面参考图4更详细地描述。

[0117] 即使在通过此版本的方法20生产的“粗”固体氧化锂中,元素锂的高浓度也使每吨元素锂的运输成本降至最低,特别是与运输锂辉石浓缩物(其中94%是废石)相比。这样的废石不可避免地给客户/电池制造商带来了处置问题。在运输背景下,氧化锂代表最方便、成本最低的选择:一吨纯氧化锂所含元素锂与18吨或更多吨SC6一样多,从而也允许加工中的损失。

[0118] 无论生产固体氧化锂产品44的上游方法与氢氧化锂生产区域60是基本上相邻的还是分开的(可能相隔数千公里),下面参考图6更详细地描述所涉及的方法。

[0119] 在氢氧化锂生产区域60中,氧化锂与足够的水混合(熟化和溶解)以形成氢氧化锂溶液。如下文参考图6所述,然后将氢氧化锂传送至结晶罐,在其中蒸发水,从而产生一水氢氧化锂晶体浆料。使用脱水离心机生产基本上不含液体的一水氢氧化锂产品。

[0120] 在一个实施方案中,在硝酸锂分解段40中,大部分锂价值物被转化为固体氧化锂,因此这种富硝酸锂液(其可能含有钠和钾的硝酸盐)仅占进料到分解反应器容器404的总硝酸锂的一小部分。

[0121] 在一个实施方案中,残余液46中所含的硝酸锂可经历进一步加工阶段70以形成碳酸锂产品。这种进一步加工的原因首先是为了提供另外的可销售的产品,其次是为了使成为主要为硝酸锂与钠和钾硝酸盐的共混物的物质中残留的锂价值物的量最小化。

[0122] 在下面参考图7更详细描述碳酸锂生产阶段70中,将纯碱和/或钾碱添加到榨出的残余硝酸锂液46中。这导致微溶性碳酸锂的沉淀。使用脱水离心机从碳酸锂中去除液体,从而生产基本上不含液体的碳酸锂产品。

[0123] 现在将描述用于实现如上所述的操作阶段30至70中的每一个的方法20的具体细节。图2提供了方法20的总体示意图。图2概述说明了:根据本公开文本的硝酸锂第一加热工序30;根据本公开文本的硝酸锂第二加热工序40;硝酸生产50;一水氢氧化锂生产60;以及碳酸锂生产70。

[0124] 图3至图7中的每个图分别提供了方法20内的这些单独的方法操作30至70的更详细的分解。

[0125] 实施例2进一步提供了用于中试规模工厂的初步计算和设计参数。

[0126] 硝酸锂第一加热工序30 (图3)

[0127] 现在参考图3,将包含硝酸锂的溶液22 (例如纯化的PLS,如可以通过在锂提取方法10中使含锂的金属硅酸盐与硝酸反应来获得) 泵送至硝酸锂第一加热工序30的储料罐300中。硝酸锂第一加热工序30是包括蒸发器302和熔融容器320的两阶段方法。

[0128] 储料罐300用作蒸发器302的进料罐。当控制阀304打开时,包含硝酸锂的溶液22从储料罐300流到蒸发器302的主隔室312中。当蒸发器302需要与储料罐300隔离时,例如如果需要维护或者在设备故障的情况下或者如果需要减少至蒸发器302的流量,则可以部分或完全关闭阀304。

[0129] 在蒸发器302中,加热包含硝酸锂的溶液22。蒸发器302在接近溶液22的沸点的温度下,在蒸发器302的给定操作压力下操作。蒸发器302可以被配置为在升高的压力下或在真空下操作。在接近溶液22的沸点的温度下,水被蒸发。蒸发的水作为蒸气流306被去除。蒸气流306可包含非常低浓度的硝酸,例如,当包含硝酸锂的溶液22中仍存在硝酸时。

[0130] 蒸发器302还包括围绕蒸发器302的主隔室312的外部夹套310。蒸汽被进料至外部夹套310中。蒸汽在外部夹套310中冷凝,从而释放能量。从冷凝蒸汽310释放的能量被传递到主隔室312中的溶液,从而使溶液变热并且使水蒸发。可以收集来自蒸发器夹套310的冷凝蒸汽用作生产用水,或返回锅炉以供在蒸发器302中再利用。

[0131] 随着水和硝酸(当存在时)在蒸发器302中持续蒸发,从而产生硝酸锂的过饱和溶液。硝酸锂的过饱和溶液包含在蒸发器底部收集的浆料中的一部分硝酸锂晶体。通过泵(未示出)将此硝酸锂晶体的浆料308从蒸发器302中泵出。

[0132] 取决于待加工的包含硝酸锂的溶液的体积,蒸发器302可以包括单效蒸发器(用于较小体积,如在中试工厂中)或多效蒸发器(用于较大体积,如在商业规模系统中)。

[0133] 在单效蒸发器配置中,仅存在一个这样的蒸发器302,其中由蒸发器302产生的水蒸气306被立即收集。在多效蒸发器配置中,存在几个串联配置的这样的蒸发器302,其中包含硝酸锂的溶液在其通过一系列蒸发器时逐渐浓缩。由系列中的第一个蒸发器产生的水蒸气用作系列中的下一个蒸发器中的蒸汽流,以此类推。每个蒸发器可能需要小体积的补充蒸汽。系列中的最后一个蒸发器产生蒸气流306。

[0134] 蒸发器302(单效或多效)通常包括机械蒸气再压缩系统,其中蒸气306在压缩机中被再压缩。然后将再压缩的蒸气用作外部夹套310的蒸汽。通常也需要小体积的补充蒸汽。机械蒸气再压缩的使用可以显著降低总新鲜蒸汽需求,从而降低锅炉所需的功率。这可以大大节省所述方法和系统的资本和持续成本,特别是如果电力是廉价的并且由可再生资源例如水力发电生产。

[0135] 在蒸发器302与熔融容器320之间的控制阀324允许蒸发器302与熔融容器320彼此隔离。当阀324关闭时,浆料308不能从蒸发器302传送至熔融容器320。当阀324打开时,硝酸锂晶体的浆料308能够从蒸发器302移动(如通过泵送)至熔融容器320。

[0136] 熔融容器320在高于硝酸锂熔点的约400°C的温度下操作。熔融容器320被封闭在夹套324中,所述夹套用电间接加热熔融容器320。容器320通常通过感应加热至约400°C的温度。

[0137] 熔融容器320的高温导致浆料中存在的硝酸锂晶体熔融。浆料中存在的其他盐(通

过所述方法的该阶段,只有其他碱金属特别是钠和钾的硝酸盐,以及痕量铷和铯(如果存在于锂辉石浓缩物中),以及可能有一些钙)也可以熔融,如果所述盐的熔点低于400°C的话。由此产生包含熔融的硝酸锂和熔融的其他盐的熔融液体。包含熔融的硝酸锂和熔融的其他盐的熔融液体34在熔融容器320的底部322处收集。熔融液体34被传送至第二热处理工序40。

[0138] 浆料308中残留的水连同任何残留的硝酸一起在熔融容器320中蒸发,产生蒸气流314。由熔融容器320产生的蒸气314被收集并与来自蒸发器302的蒸气306合并(当机械蒸气再压缩不是系统的一部分时)以形成合并的蒸气流32。合并的蒸气流32被收集并传送至冷凝器80(图2)。合并的蒸气流32在冷凝器80中冷凝并储存在储存罐36中(图2)。在储存罐36中回收的水在方法中的其他地方用作生产用水,例如用作洗涤用水、用作锅炉的进料等。冷凝器80可采用冷冻水或冷水(如来自冷却塔)作为冷凝器80中的第二冷却流。能量从冷凝的合并的蒸气流32传递到冷冻水或冷水流,导致冷冻水或冷水内的明显热变化。

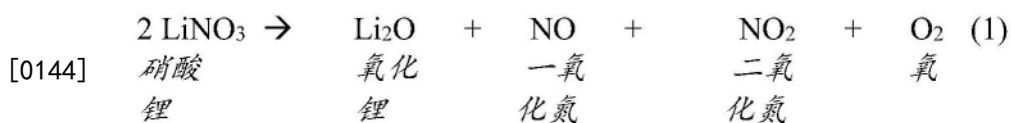
[0139] 硝酸锂第二加热工序40(图4)

[0140] 如图4所示,将来自第一热处理工序30的包含硝酸锂和熔融的其他盐的熔融液体34传送至第二热处理工序40。

[0141] 控制阀402放置在熔融容器320和第二热处理工序40之间,使得当阀402部分或完全关闭时,熔融液体34不能从熔融容器320传送。这允许将熔融容器320与第二热处理工序40隔离,例如当需要维护或停止第二热处理工序40或控制到第二热处理工序40的流量时。

[0142] 当阀402打开时,熔融液体34被传送至分解容器404中,通常朝向其上端传送。分解容器404通过穹顶406封闭,以帮助防止有毒气体泄漏。分解容器404的内表面408完全衬有方镁石(僵烧氧化镁)瓦。方镁石是用于内衬分解容器404的合适材料,因为它耐高温并且没有两性特性,即它不与氧化锂反应。分解容器404在约600°C的温度(即,在硝酸锂的分解温度附近)下操作。夹套410围绕分解容器404。夹套410通过电感应间接加热分解容器404,从而维持约600°C的温度。

[0143] 分解容器404的内容物(即熔融液体34)维持在约600°C的温度下,根据以下反应促进硝酸锂分解成氧化锂晶体:



[0145] 通常,产生的NO多于NO₂。NO和NO₂两者统称为NO_x。

[0146] 尽管存在于熔融液体34中的大量硝酸锂在分解容器404中分解,但是一些熔融的硝酸锂将保留。如下所述,通过小心地打开控制阀424,可以将残留硝酸锂作为底流422从分解容器404中去除。

[0147] 分解容器404被配置成同时充当浮选槽,尽管是被设计成在高温下操作并且能够处理方法中涉及的化学品的浮选槽。熔融液体进料34经由进料端口412朝向分解容器404的上端进入分解容器404。

[0148] 在硝酸锂分解期间形成的氧化锂晶体的密度低于所述残留硝酸锂。因此,氧化锂晶体将倾向于向上移动416(即“漂浮”)穿过容器404到达容器顶部418。

[0149] 当硝酸锂分解时,NO_x和氧气体在容器404中形成气泡414,从而模拟在传统浮选槽

中通过充气引入的气泡。气泡414向上移动416穿过容器到达容器顶部418。气泡414的向上移动也有助于促进密度较低的氧化锂晶体的分离。

[0150] 由于氧化锂晶体以及 NO_x 和氧气泡414的向上移动,富硝酸锂的气泡中的氧化锂晶体的泡沫在残留硝酸锂浆料的顶部上形成。所述泡沫形成分解容器404的溢流,并溢流到外围收集流槽420中。残留硝酸锂浆料形成底流422,其可以通过打开阀424从分解容器404中去除。

[0151] 收集流槽420将富硝酸锂的气泡中的氧化锂晶体的溢流引导至出口端口425和管426。当溢流被引导至出口端口425和管426中时,气泡破裂,形成氧化锂晶体在熔融硝酸锂中的浓缩浆料。

[0152] 分解容器404的盖406扩大超出收集流槽420和出口端口426,确保 NO_x 和氧不能逸出到大气中。相反,气态 NO_x 和氧流42被引导至出口管438中。气态 NO_x 和氧流42被传送至硝酸生产设施50(图1和图5)。

[0153] 将在熔融硝酸锂中的氧化锂晶体的浓缩浆料引导至螺旋压力输送机428中。根据所需的容量,可以使用平行操作的一个或多个螺旋压力输送机。

[0154] 在螺旋压力输送机428中,从氧化锂晶体中挤出熔融的硝酸锂。残余的熔融硝酸锂在螺旋压力输送机428的底部出口430处收集。将从螺旋压力输送机收集的熔融硝酸锂与来自分解容器404的硝酸锂底流422合并,从而形成合并的硝酸锂流46。将合并的硝酸锂流46泵送至碳酸锂生产段60的碳酸锂沉淀阶段(图1和图6)。

[0155] 当将熔融的硝酸锂从氧化锂晶体中挤出时,氧化锂晶体被压缩成基本上没有液相的氧化锂晶体块。从螺旋压力输送机428的上端收集氧化锂晶体44。

[0156] 螺旋压力输送机428是广泛用于从油料种子榨出食用油的类型的变体,其具有必要的修改以使其能够承受方法条件。转子由高铬钢制成,上面覆盖有使用等离子体技术施加的方镁石,并且定子由多孔烧结方镁石制成。其他表面根据需要在内部衬有方镁石瓦,包括(但不限于)表面可能与熔融液体接触的地方。

[0157] 在所述方法的一个版本中,氧化锂晶体44是最终产品。氧化锂具有按重量计46.5%的锂。这代表与其他锂产品(如氢氧化物、碳酸盐)相比元素锂的最高含量,并且显著高于原始矿石的锂含量。以锂计,运输氧化锂产品的成本相对便宜。例如,它可以经济地空运,如来自遥远的操作地点。

[0158] 氧化锂晶体产品44也是生产锂金属的理想前体。取决于包含硝酸锂的初始溶液的纯度,氧化锂晶体产品可能不能仅通过添加水来生产电池级一水氢氧化锂,即,可以采用一水氢氧化锂结晶步骤。通过以氧化锂晶体产品结束所述方法,在这一点上可以降低所述方法中的资金和操作成本(即不需要结晶罐)。

[0159] 此外,所述方法自然地适合于被分成两个部分。在第一部分中,生产几乎纯的氧化锂,由于其锂含量高,因此要求邻近主锂矿/选矿厂建造大部分精炼厂。由于按重量计的高锂含量,则将作为氧化锂的锂价值物运输到电池厂的运费特别低。在第二部分中,则所述方法的其余部分(是一水氢氧化锂的结晶)可以在电池厂或二级精炼厂进行。

[0160] 在所示的方法中,通常进一步加工氧化锂晶体以生产结晶的一水氢氧化锂。在所述方法的这个版本中,将不含液体的氧化锂晶体44传送至氢氧化锂生产段60中(图1和图6)。

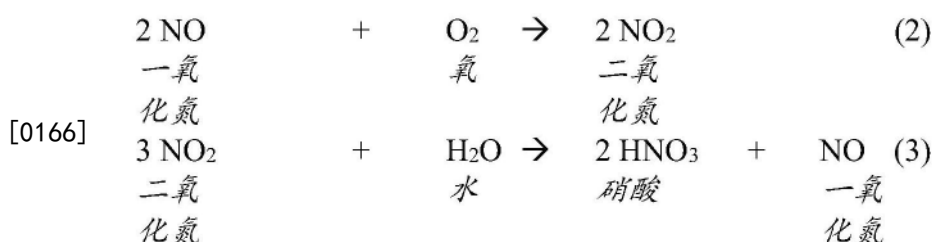
[0161] 硝酸生产50(图5)

[0162] 如图5所示,通过在分解容器404中分解硝酸锂而产生的气态 NO_x 和氧流42被传送至硝酸生产设施50。所述气态流还可以包含水蒸气和痕量的硝酸。

[0163] 气态流42首先通过冷却器/冷凝器502。在冷却器/冷凝器502中,将冷水504逆流通至气态流42。能量(热量)在气态流42与冷水504之间传递,从而产生冷却的气态流506和温水508。气态流42中作为蒸气存在的水和硝酸的一部分或全部可以在冷却器/冷凝器502中冷凝。

[0164] 冷却的气态/液体流506(其还可包含一些冷凝的水和酸)接着通过硝酸合成热交换器508。在热交换器508中,将冷冻水510逆流通至冷却的气态流506。能量(热量)在冷却的气态流506与冷冻水510之间传递,从而将气态流中的气体进一步冷凝并冷却至环境温度。同时加热冷冻水510。加热的冷冻水512返回以用作制冷机的补充水。

[0165] 随着冷气态流506被进一步冷却和冷凝,发生以下反应:



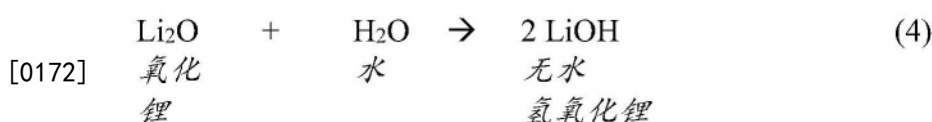
[0167] 在反应(3)中形成的NO与另外的氧反应以经由第一反应形成更多的 NO_2 。由于冷却的气态流506主要包含具有非常少的稀释气体的反应物,因此反应(2)和(3)进行得足够快,使得硝酸形成基本上在热交换器内完成。可以添加少量氧气以维持热交换器内的氧化条件。

[0168] 将由反应(3)形成的硝酸转移至硝酸储存罐514。硝酸储存罐514有盖并且是气密的,以防止蒸气泄漏到大气中。将补充硝酸52根据需要添加到储存罐514中,以维持储存罐514中大约50%硝酸(按重量计)的酸浓度。通过泵516将来自储存罐514的硝酸18泵送至方法10,用于从含锂的金属硅酸盐与硝酸的反应产生包含硝酸锂的溶液。

[0169] 一水氢氧化锂生产60(图6)

[0170] 现在参考图6,不含液体的氧化锂晶体44(来自图4的方法,即来自螺旋压力机428)被重力进料到氢氧化锂生产段60的氧化锂熟化罐602中(图1和图6)。水604也被添加到熟化罐602中。水604通常是杂质水平非常低的脱盐水,从而确保可以获得高纯度的氢氧化锂产品。

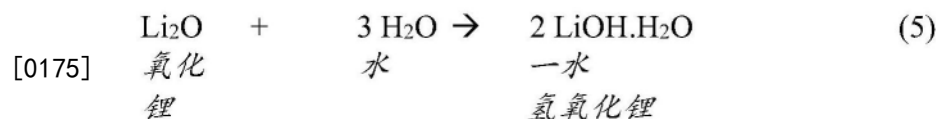
[0171] 一种选择是向熟化罐602中加入足够的水604,使得生产无水氢氧化锂产品。所述方法就此终止,并且无水氢氧化锂作为最终产品出售。氧化锂晶体44与水604根据以下反应来反应以产生无水氢氧化锂:



[0173] 在这样的氢氧化锂产品608处终止所述方法的优点在于,所述方法更简单并且成本更低,因为不需要进一步设备或加工。控制熟化以生产具有极细晶体粒度的无水氢氧化锂。无水氢氧化锂产品608含有大约29%的元素锂,使得其以锂计的运输比原始矿石更便

宜。因此,无水氢氧化锂产品608可以经济地运输到别处用于进一步加工。

[0174] 然而,通常将化学计量过量的水604添加到熟化罐602中。在熟化罐602中,氧化锂晶体44根据以下反应与过量的水604反应,从而产生一水氢氧化锂溶液:



[0176] 还需要过量的水604以确保产生一水氢氧化锂的可泵送的不含固体的溶液608。熟化罐602进一步包括搅拌器606,其促进熟化罐602内的均匀性。

[0177] 通过泵610将一水氢氧化锂的溶液608泵送至氢氧化锂结晶罐612。在结晶罐612中,将溶液加热618以使水蒸发,从而形成蒸气流616和浓缩且结晶的一水氢氧化锂晶体浆料614。

[0178] 蒸气流616可以与来自第一热处理工序316(图3)的合并的蒸气流合并并被引导至冷凝器80。在冷凝器80(图1)中,蒸气流被冷凝,从而产生储存在储存罐36中的生产用水。生产用水根据需要在方法中的别处再利用。

[0179] 取决于氢氧化锂溶液的体积,结晶罐612可以是电加热蒸发器或可以使用蒸汽加热。典型地,电加热的单效结晶罐612用于规模较小的操作中,例如在中试工厂中。结晶罐612包括夹套618。向夹套618供电,从而引起结晶罐612加热。

[0180] 对于较大的操作,将使用包括机械蒸气再压缩的蒸汽加热结晶罐。当结晶罐612为蒸汽加热时,结晶罐612还包括围绕结晶罐612的主隔室620的外部夹套618。外部夹套618允许将蒸汽进料至并流经外部夹套618。外部夹套618中的蒸汽冷凝,从而释放能量。从冷凝蒸汽释放的能量被传递到主隔室620中的溶液,从而使所述溶液变热并且使水蒸发。可以收集来自结晶罐夹套618的冷凝蒸汽用作生产用水或返回锅炉。

[0181] 蒸气616被回收并且可将其至少一部分送至压缩机622。压缩机622增加蒸气616的压力,从而产生高压蒸汽624。高压蒸汽624可以作为结晶罐612的外部夹套618中的蒸汽源再利用。由于损耗,回路通常需要小体积的补充蒸汽。然而,在配有机机械蒸气再压缩的结晶罐中,对新鲜蒸汽的需求显著降低。这同样减小了工厂中所需的锅炉的尺寸,从而大大节省所述方法/系统的资金和持续成本。

[0182] 一水氢氧化锂晶体浆料614以受控方式从结晶罐612的底部617排出。当控制阀618打开时,晶体浆料614被传送至脱水离心机626。当阀618关闭时,结晶罐612与脱水离心机626隔离,并且晶体浆料614不能流到脱水离心机626。

[0183] 在脱水离心机626中,从浆料中分离出一水氢氧化锂晶体产品628。一水氢氧化锂晶体产品628基本上不含液体。脱水离心机626通常操作,由此一水氢氧化锂晶体产品628能够被过滤并用温洗涤用水630洗涤。

[0184] 在初始过滤阶段626中,收集从一水氢氧化锂晶体产品628(离心分离液)中分离的液体,并形成合并的回收液流632的一部分。

[0185] 在洗涤期间,包含在一水氢氧化锂晶体产品628内的间隙液基本上被洗涤用水替代。收集作为洗涤循环的一部分回收的间隙液(洗涤液),并形成合并的回收液流632的另一部分。

[0186] 加入到脱水离心机626中的洗涤用水630的体积基于包含在一水氢氧化锂晶体产

品628中的液体的体积和包含在一水氢氧化锂晶体产品628中的间隙液的期望杂质含量。取决于一水氢氧化锂晶体产品628的期望水分含量,可以在包装和发送之前进一步干燥一水氢氧化锂晶体产品628。

[0187] 合并的回收液流632是包含氢氧化锂以及少量钠、钾和锂的碳酸盐和硝酸盐的浓缩水溶液。合并的回收液流632可以根据需要在所述方法的几个区域中再利用。可以将第一部分送回到通过用硝酸浸出 β 锂辉石获得的初始硝酸锂溶液的纯化阶段。可以将第二部分再循环回到氧化锂熟化罐602中。可以将第三部分送到碳酸锂生产区域70(图1和图7)。

[0188] 碳酸锂生产70(图7)

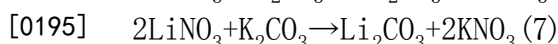
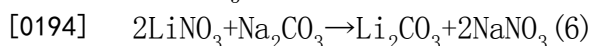
[0189] 如图7所示,从螺旋压力机430榨出的残余流46仍含有硝酸锂(图1和图4)。此流中所含的锂价值物被作为碳酸锂回收。所述流被泵送到碳酸锂生产段70,在那里它进入碳酸锂沉淀罐702。

[0190] 来自一水氢氧化锂生产区域60的合并的回收液流632的第三部分(图6)也被泵送到碳酸锂沉淀罐702。

[0191] 来自螺旋压力机的硝酸锂流46是硝酸锂加上硝酸钠和硝酸钾的饱和溶液。铷和铯的硝酸盐也可能存在,到这些碱金属存在于锂辉石浓缩物中的程度。这种主要是锂、钾和钠的硝酸盐作为无水盐的共混物可以用作太阳能热电厂中的熔盐热量储存和传递介质。锂价值物的存在可以将硝酸钠、硝酸钾和硝酸锂的低共熔共混物的熔点降低到低于100°C,同时在超过500°C的温度下保持稳定。因此,一种选择是进一步浓缩共混的硝酸锂流46和回收液流632以形成混合的硝酸盐产品。

[0192] 然而,通常,进一步加工硝酸锂流46和回收液流632以回收锂价值物。这是通过使锂作为微溶性碳酸锂沉淀来完成的。为了实现这一点,将纯碱(Na_2CO_3)和/或钾碱(K_2CO_3)的组合704添加到碳酸锂沉淀罐702中。借助搅拌器706持续搅拌罐702以促进硝酸锂流432、离心分离液/洗涤液632与添加的纯碱和/或钾碱704之间的混合。

[0193] 当所述流在罐702中混合时,根据反应(6),存在的硝酸锂与纯碱反应,从而形成碳酸锂(Li_2CO_3)和硝酸钠(NaNO_3)。根据反应(7),存在的硝酸锂也与钾碱反应,从而形成碳酸锂和硝酸钾(KNO_3)。



[0196] 选择罐条件(温度、压力、试剂添加)以优化通过反应(6)和(7)形成的碳酸锂从溶液沉淀。例如,由于碳酸锂的溶解度随温度升高而降低,因此可以加热碳酸锂沉淀罐702以升高内容物的温度,从而增加在碳酸锂沉淀罐702中形成的碳酸锂沉淀物的质量。

[0197] 碳酸锂是强碱。可以将来自碳酸锂沉淀罐702的碳酸锂浆料的一部分950再循环回到锂提取方法10(图1和图9)。这补偿了所述方法中对新鲜碱的需求。

[0198] 在图9的纯化阶段(即,罐948)中,碳酸锂950用于调节包含硝酸锂的溶液的pH,从而使溶液中的污染物沉淀,并形成基本上不含污染物的包含硝酸锂的溶液,然后可以将其传送至方法20。

[0199] 然而,通常,大部分碳酸锂浆料经由浆料泵710从碳酸锂沉淀罐702泵送到脱水离心机708。脱水离心机708操作以从所述浆料的内容物中去除液体,从而生产基本上不含液体的碳酸锂产品712和离心分离液714。将具有可销售纯度或更好的碳酸锂产品712干燥、包

装和销售。

[0200] 将主要由锂、钠和钾的硝酸盐构成的离心分离液714排出到硝酸盐储料罐716中。硝酸盐储料罐716中的液体可以在锂回收方法20或第一锂提取方法10(图1)中的其他地方再利用。然而,一些溶液将需要从所述方法中排放以防止污染物(例如钠、钾、铷、铯)在所述方法中积累。排放的溶液代表小的副产物硝酸盐流。

[0201] 副产物硝酸盐流通过泵718从硝酸盐储料罐716泵送。副产物硝酸盐流可以被排出到废料区或者可以被进一步处理。所述进一步处理可包括回收较重的碱金属盐(钾、铷和铯)。这些碱金属盐可以蒸发至干燥并转化成球粒用于销售。例如,硝酸钾作为肥料特别有价值。

[0202] 实施例

[0203] 现在将描述所述方法和系统的非限制性实施例。

[0204] 实施例1

[0205] 在此实施例中,提供了包含硝酸锂的溶液(如可以用作上述方法的进料)的生产。

[0206] 注意到,包含硝酸锂的溶液以与申请人的共同未决专利WO 2017/106925中概述的方法和系统的第一阶段基本相同的方式产生。然而,所述方法在WO 2017/106925的硝酸锂结晶阶段之前(即在热水解、pH调节和碳酸锂添加之后)终止。

[0207] 粗PLS生产

[0208] 图8显示了用于从煅烧的(β) 锂辉石中提取锂价值物的工厂和设备的主要项目。在图8的设置中, β 锂辉石以每天一吨(高达50kg/h,干基)的速率进料,并且将浸出的固体与富硝酸锂的富浸出液(PLS)分离。

[0209] 将 β 锂辉石以50kg/h的速率与63kg按重量计标称50%硝酸一起加入进料混合器(装有304L不锈钢碗的常规混凝土混合器)中,以制备123kg/h的浆料,按体积计为751/h。在实践中,定期(例如每小时)补充具有正确比例的煅烧的锂辉石和硝酸的批料。

[0210] 硝酸以显著化学计量过量添加:至150%,以使锂价值物从煅烧的锂辉石中的浸出最大化。硝酸浓度在按重量计30%-50% HNO_3 的范围内,余量为水,但倾向于浓度接近此范围的上限,以使下游蒸发负荷降至最低。在实践中,使用的酸的强度是由酸和煅烧的锂辉石的共混物的流变特性决定的,考虑到在浸出反应过程中水相经历的变化:

[0211] $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{LiNO}_3 + \text{AlSi}_2\text{O}_5(\text{OH}) - 75\text{kCal/mol}$ 。

[0212] 在实践中,此反应表明液体(硝酸)能够容易地转化为固体(硝酸锂),尽管其在热水中高度可溶。控制离开消化反应器(即三隔室高压釜,基本上由钛制造)的浆料以具有足够的液相以确保所述浆料是可泵送的,但液体没有多至使固体和液体能显著分离。

[0213] 注意到50%酸的使用接近安全浓度上限。总反应是放热的,其基于(分子量63),转化为135kCal/kg的总进料浆料。释放的热能将进料共混物从25°C净加热至80°C,这消耗了约35kCal/kg总进料浆料,而余量(100kCal)消耗在煮沸去除水加上硝酸蒸气中;煮沸去除的后者的量为约0.2kg水当量,将1kg的进料(固体加液相)缩减为0.8kg产物,其中0.44kg是锂辉石浓缩物,并且0.36kg是0.12kg硝酸锂,加上0.8kg的硝酸铝和其他可溶性硝酸盐,加上0.16kg的硝酸加上水的共混物。

[0214] 所得硝酸锂浆料的压力有所降低,并将其传送至100升储料罐中储存。将硝酸锂浆料从所述储料罐传送至板框压滤机。所采用的过滤方法包括重复的洗涤和空气干燥循环。

在最终干燥循环结束时,停止流向压滤机的空气流,并打开压滤机用于排出滤饼。将所得的低水分滤饼(浸出的锂辉石浓缩物)从滤布中排出用于处置。在压滤机中使用的洗涤用水的量按所需滤饼洗涤程度来设定,但是初始试验使用与滤饼等质量的水来进行,即每个循环16升或每小时50升,导致产生净75升/小时的粗富浸出液(粗PLS)。将此粗PLS传送至200升储料罐中。

[0215] 基于50kg/h β 锂辉石(干基)中试规模工厂设计容量,记录用于粗PLS生产的以下初步设备尺寸和参数:

- [0216] • 到消化反应器进料混合罐的硝酸(作为65% HNO_3) 流量:63kg/h。
- [0217] • 到消化反应器的进料,按重量计总计:113kg/h。
- [0218] • 消化反应器进料泵排出压力(最大操作压力):8巴表压。
- [0219] • 消化反应器进料泵合并进料温度:接近环境温度。
- [0220] • 到消化反应器以及到脱水过滤器的进料体积:801/h。
- [0221] • 尾矿的重量(体积301/h,10%水分):50kg/h。
- [0222] • 报告至滤液的热洗涤用水:271/h。
- [0223] • 总滤液(粗PLS,硝酸加洗涤用水,无滤饼):77kg/h。
- [0224] • 进料混合器,标准混凝土混合器,不锈钢碗:200升碗容量。
- [0225] • 进料储料罐,带搅拌器,HDPE或PP,有盖:0.5m直径x 1.0m SWD。
- [0226] • 消化反应器(总体积200升):0.35m直径x 2.0m长,钛。
- [0227] • 过滤器进料泵1001/h,至8巴操作压力:蠕动式。
- [0228] • 过滤器进料罐(200l容量,聚丙烯,搅拌,有盖):0.5m直径x 1.0m SWD。
- [0229] • 板框压滤机(20分钟的循环时间):5块板,每块0.5m x 0.5m。
- [0230] • 粗PLS(压滤机滤液)储料罐(有盖,200l容量):0.5m直径x 1.0m SWD。
- [0231] • 仪表空气压缩机容量:1001/h,在8巴、25°C下。

[0232] 纯化的PLS生产

[0233] 接着将来自200升储料罐的粗PLS传送至多个纯化和中和阶段以生产纯化的PLS。在这些阶段中,添加了试剂以促进基础金属的沉淀并中和残留硝酸。通过将溶液和沉淀物传送至板框过滤阶段来去除固体沉淀物。

[0234] 将来自200升储料罐的粗PLS作为热(接近沸腾)水溶液泵送到由耐热玻璃形成的电加热单效100升蒸发器中,所述蒸发器经由电加热夹套加热并且能够容纳浓缩液的几小时产量。在所述蒸发器中,水和硝酸被煮沸去除,蒸气流被收集用于在所述方法中的其他地方使用(例如用于硝酸生产)。进行蒸发直至140°C且进行足够时间以允许铝和三价铁价值物水解。

[0235] 通过容积式泵将稠密但可泵送的浆料从蒸发器泵送到120升过滤器进料罐,在那里将其维持在6-8巴的压力和约180°C的温度。将热洗涤用水添加到所述罐中以维持水相中的硝酸浓度低于5% HNO_3 。根据需要,将压缩空气(在约1,000kPa下)添加到所述罐中。所述罐中提供的液体滞留时间为约2小时,足以使其他铝价值物沉淀并且使锂价值物从中完全浸出。

[0236] 将来自过滤器进料罐的所得液相在压力下流至另一板框压滤机,所述压滤机以类似于前述板框压滤机的洗涤和空气干燥循环操作。将来自压滤机的滤饼定期排出用于处

置。将来自压滤机的滤液流继续传送至包括一系列三个搅拌沉淀罐的纯化阶段。这些搅拌沉淀罐被布置用于通过添加氢氧化锂溶液(下游产品)从PLS中顺序地去除残留的铝、镁和钙杂质。

[0237] 将滤液流传送至第一个300升沉淀罐,其被配置用于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀。在此罐中,将溶液pH升高至约2-3,由此残留的铝价值物作为氢氧化铝晶体沉淀。然后将所得上清液传送至第二个300升沉淀罐,其被配置用于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。在此罐中,将溶液pH升高至约pH10.5,以使镁价值物作为不溶性氢氧化镁晶体沉淀。再次,将所得的上清液溶液传送至第三个300升沉淀罐,在那里通过将残留的钙作为不溶性碳酸钙(CaCO_3 -方解石)沉淀来去除。此外,添加正确量的碳酸锂(即下游产品)。

[0238] 将来自沉淀罐的所得液体传送至300升精滤器进料罐,在其中容纳所述液体,准备好用于过滤固体。通过进料泵将液体连同沉淀的固体一起从此罐泵送到烛式精滤器中,以从所述液体中作为可脱水的结晶固体而过滤。收集并处置通过精滤器滤出的固体。来自精滤器的滤液包含纯化的硝酸锂溶液。

[0239] 记录用于纯化的PLS生产的以下初步设备大小和参数:

[0240] • 到蒸发器的进料(粗PLS,77kg/h):13kg/h HNO_3 ,12.5kg/h LiNO_3 ,6.5kg/h其他硝酸盐,45kg/h H_2O 。

[0241] • 蒸发器排出蒸气:17kg/h HNO_3 ,40kg H_2O 。

[0242] • 蒸发器容量:521/h水当量。

[0243] • 蒸发器功率(能量输入/小时):140MJ(40kW)。

[0244] • 到塔冷凝器的冷却水(CW)流量($\Delta T=20^\circ\text{C}$):2,000l/h(0.6l/sec,需要25mm直径的管)。

[0245] • 从蒸发器到过滤器进料罐的晶体浆料:25kg/h(12.5kg/h LiNO_3 ,2.5kg/h $\text{Al}(\text{OH})_3$,5kg/h HNO_3 溶液)。

[0246] • 容积式(P.D.)泵:201/h最大值。

[0247] • 到过滤器进料罐的稀释水流量:5kg/h。

[0248] • 到压滤机的总进料:30kg/h。

[0249] • 过滤器进料罐(0.12m³,钛,10巴最大值):0.25m直径x 2.2m高。

[0250] • 到压滤机的洗涤用水:5kg/h。

[0251] • 来自压滤机的滤饼:3kg/h。

[0252] • 板框压滤机(60分钟循环时间):2块板,每块0.5m x 0.5m。

[0253] • 来自压滤机的滤液(合并的):32kg/h。

[0254] • 沉淀罐(3个,每个0.3m³容量,HDPE/PP:0.6m直径x 1.6m SWD)。

[0255] • 烛式过滤器,(7个滤棒,每个60cm x 10cm OD:0.5m直径x 1.0m总高度)。

[0256] • 烛式过滤器进料罐,304L ss:0.6m直径x1.2m SWD。

[0257] • 烛式过滤器进料泵:40kg/h,10巴。

[0258] • 纯化的PLS:30kg/h(15kg/h LiNO_3 ,1kg/h K/NaNO_3 ,14kg/h水)。

[0259] 观察到所得的PLS基本上不含污染物,且杂质元素的浓度微小。纯化的PLS已准备好传送至如本文所述的方法的第一热处理工序。

[0260] 使用标准技术分析纯化的PLS中几种元素的浓度。此分析的结果呈现于

[0261] 表1中。

[0262] 接下来,将一部分PLS煮浓以生产粗制硝酸锂产品。不对粗制产物进行洗涤。再次使用标准技术分析粗制硝酸锂产品中相同元素的质量分数。此分析的结果也呈现于

[0263] 表1中。

[0264] 表1(最常见元素分别在PLS和粗制硝酸锂中的浓度(mg/L)和质量分数(%);还提供了硝酸锂当量的浓度/分数):

	PLS (mg/L)	粗制LiNO ₃ (wt%)
[0265]	Li	26949
	Na	2020
	K	292
	Ca	15
	Fe	0
	Al	22
	Be	10.6
	Zn	5.42
	Ni	0.1
	Rb	-
	Cu	2.86
	Mg	0.1
	Sr	1.8
	Cr	0.1
	Cs	-
[0266]	Co	0.1
	Ba	0.33
	Pb	0
	Mn	0
	As	0
	U	-
	LiNO₃	268 (g/L)
		98.93

[0267] 注意到PLS具有高浓度的锂,锂占粗制硝酸锂的>9wt%(以硝酸锂计>98wt%)。钠是最常见的污染物,占粗制硝酸锂的约0.6wt%。次常见的污染物是钾,其占粗制硝酸锂的约0.1wt%。其余十八种元素累计占粗制硝酸锂的约0.15wt%。

[0268] 因此,就对最终一水氢氧化锂和碳酸锂的纯度的影响而言,钠和钾是值得注意的主要污染物。然而,还注意到钠和钾以这些浓度在PLS内的存在不会对一水氢氧化锂产品的纯度造成有害影响。注意到钠和钾的离子半径显著大于锂的离子半径,因此它们不易掺入一水氢氧化锂晶体结构中。洗涤结晶的一水氢氧化锂也有助于再溶解在结晶过程中可能共沉淀的任何钠和/或钾盐。

[0269] 同样,观察到钠和钾的存在不会对碳酸锂产品的纯度造成有害影响。注意到碳酸锂是微溶性的。其溶解度在0°C下为约1.5g/100mL水,并且在100°C下降低至约0.7g/100mL水,即其具有负斜率温度-溶解度曲线。另一方面,碳酸钠和碳酸钾极易溶于水。例如,碳酸钠在0°C下具有约7g/100mL水的溶解度,并且在100°C下增加至约45g/100mL水。这意味着,

由于存在低浓度的碳酸钠和碳酸钾,即使碳酸锂沉淀,这些碳酸盐也保留在溶液中。通过在升高的温度下进行碳酸锂沉淀,进一步降低了碳酸钠和碳酸钾共沉淀的可能性。这具有增加碳酸锂回收率的额外益处。观察到确实共沉淀的碳酸钠和碳酸钾会在离心过程中从碳酸锂产品洗除。

[0270] 因此,能够使用如本文所述的方法从纯化的PLS生产电池级氢氧化锂和商品级碳酸锂。还注意到,能够从与上述PLS具有类似特征的包含硝酸锂的溶液生产高纯度氢氧化锂和碳酸锂。

[0271] 实施例2

[0272] 在此实施例中,产生中试工厂的几个计算和设计参数,其中使用例如实施例1中所述的方法从包含硝酸锂的纯化溶液中回收锂产品。

[0273] 将包含硝酸锂的纯化的溶液以30kg/h的速率进料至锂回收方法(例如图1和图2中的方法20)。所述溶液包含15kg/h LiNO_3 、总计1kg/h的 KNO_3 和 NaNO_3 以及14kg/h的水。将包含硝酸锂的溶液传送至容量为100L、直径为0.6m、周边水深(side water depth, SWD)为1.2m的纯化的硝酸锂储料罐中。

[0274] 将包含硝酸锂的溶液从储料罐排出到电加热的单效蒸发器(参见例如图2和图3中的单元302)中。在所述蒸发器中,蒸发8kg/h的水。结果,将剩余的6kg/h水、15kg/h LiNO_3 和总计1kg/h的 KNO_3 和 NaNO_3 从所述蒸发器传送至熔融容器(参见例如图2和图3中的单元320)。熔融容器包括电感应加热并且在高达约400°C(即高于硝酸锂的熔点)的温度下操作。熔融容器驱除大部分剩余的水并产生熔融的硝酸锂液体,其被收集在容器的底部。将熔融液体传送至分解容器(参见例如图2和图3中的单元404)。

[0275] 分解容器内部完全衬有方镁石,并且有夹套以通过电感应间接加热容器内容物,以使内容物达到约600°C的温度(硝酸锂的分解温度)。随着硝酸锂分解,产生 NO_x 和氧气体。在大约600°C下,来自分解容器的 NO_x 和氧的最大流量为12kg/h HNO_3 当量。将来自分解容器的 NO_x 和氧与来自锂提取方法(当使用时)的水和硝酸蒸气合并,导致在300°C下到硝酸生产设施的气体总流量为大约50kg/h。在此50kg/h的气流中,29kg/h是 HNO_3 。

[0276] 如上所述,熔融容器和分解容器二者都是间接加热的。注意到无水 LiNO_3 的熔化潜热为0.36kJ/kg。注意到熔融 LiNO_3 的热容为0.93J/kg/°C。将15kg/h LiNO_3 熔融并从60°C加热至600°C(即分解容器的操作温度)的总能量为12.9MJ/h。15kg/h LiNO_3 的分解热为47MJ/h。因此, LiNO_3 的加热、熔融和分解所需的总能量为60MJ/h。

[0277] 在一个变型中,熔融容器和分解容器是用气体加热的。在所述容器为电加热的情况下,需要大约20kW的功率。在所述容器为气体加热的情况下,需要大约100MJ/h的气体。

[0278] 在其发挥分解功能的同时,分解容器还能够作为在高温下操作的泡沫浮选槽发挥功能。因为在硝酸锂的分解期间形成的氧化锂晶体的密度低于残留硝酸锂,所以氧化锂晶体倾向于向上移动(即“漂浮”)至分解容器的顶部。在这方面,在分解期间产生的 NO_x 和氧气体在容器中形成气泡,且所述气泡向上移动到容器的顶部,夹带并由此分离密度较低的氧化锂晶体。

[0279] 富硝酸锂的气泡中的氧化锂晶体的所得泡沫在残留硝酸锂浆料的顶部上形成,并溢流到外周收集流槽中,而残留硝酸锂浆料形成分解容器的底流。收集流槽将富硝酸锂的气泡中的氧化锂晶体的溢流经由出口端口和管引导到螺旋压力输送机(即,平行操作的一

个或多个螺旋压力输送机)中。螺旋压力输送机包括覆盖有方镁石(使用等离子体技术施加)的高铬钢转子和由多孔的烧结的方镁石制成的定子。根据需要,其他表面内部衬有方镁石瓦。

[0280] 在螺旋压力输送机中,将熔融的硝酸锂从氧化锂晶体中挤出并在其底部出口收集。将来自螺旋压力输送机的合并的硝酸锂流与来自分解容器的硝酸锂底流合并,并泵送至碳酸锂沉淀阶段(参见例如图1、图2和图6中的阶段60)。

[0281] 通过挤出熔融的硝酸锂,螺旋压力机还生产基本上没有液体的氧化锂晶体的压实块,其中晶体以约3kg/h的氧化锂的速率离开螺旋压力输送机的上端。收集氧化锂并将其排出到氧化锂熟化罐(参见例如图2和图6中的罐602)中。氧化锂熟化罐的容量为100L。当干燥的氢氧化锂是最终产品时,将1.8kg/h的生产用水添加到熟化罐中将以氧化锂转化为干燥的氢氧化锂。然而,通常一水氢氧化锂是最终产品,在这种情况下,将3kg/h的生产用水添加到熟化罐将以氧化锂转化为一水氢氧化锂。将另外的25kg/h的热生产用水添加到熟化罐以溶解一水氢氧化锂,从而形成可泵送的溶液。

[0282] 将此一水氢氧化锂溶液泵送至氢氧化锂结晶罐(参见例如图2和图6中的单元612),其中溶液水被蒸发。结晶罐是电加热的单效单元,并且需要20kW的电来蒸发水。

[0283] 然后将结晶的氢氧化锂浆料以5kg/h的速率从结晶罐传送至脱水离心机(参见例如图2和图6中的离心机626)。离心机生产一水氢氧化锂晶体产品,其中分离的液体被收集以形成回收液流的一部分。在脱水离心机中,用洗涤用水洗涤并基本上由洗涤用水替代包含在一水氢氧化锂晶体产品内的间隙液,其中此间隙液也被收集并回收以形成合并的回收液流的另一部分。将合并的回收液流在所述方法的其他区域中再利用。将第一部分送回到通过用硝酸浸出 β 锂辉石获得的初始硝酸锂溶液的纯化阶段。将第二部分再循环回到氧化锂熟化罐中。将第三部分送至碳酸锂生产(参见例如图1、图2和图7中的区域70)。

[0284] 收集来自分解容器的合并的硝酸锂流并将其传送至碳酸锂生产阶段(参见例如图1、图2和图7中的区域70)。能够生产大约1kg/h的商品级碳酸锂。

[0285] 首先将来自氢氧化锂脱水离心机的包含离心分离液和洗涤液的硝酸锂流泵送到碳酸锂沉淀罐(参见例如图2和图7中的罐702)。硝酸锂与少量的硝酸钠和硝酸钾一起存在于罐中。铷和铯的硝酸盐有时也少量存在。

[0286] 将纯碱(Na_2CO_3)和/或钾碱(K_2CO_3)的组合添加到碳酸锂沉淀罐中以使锂作为微溶性碳酸锂沉淀,从而形成碳酸锂(Li_2CO_3)、硝酸钠(NaNO_3)和硝酸钾(KNO_3)。针对碳酸锂的沉淀优化罐条件(即,注意到碳酸锂的溶解度随着温度升高而降低)。因此,加热碳酸锂沉淀罐以升高内容物的温度,从而增加所形成的碳酸锂沉淀物的质量。

[0287] 碳酸锂的一部分能够再循环回到锂提取方法,例如用于调节粗硝酸锂溶液的pH以使溶液中的污染物(例如钙)沉淀。然而,大部分的碳酸锂浆料经由浆料泵泵送至脱水离心机。间歇操作脱水离心机(参见例如图2和图7中的离心机708)以从浆料的内容物中去除液体,从而生产基本上不含液体的碳酸锂产品。来自离心机的离心分离液主要包含锂、钠和钾的硝酸盐,其被排出到硝酸盐储料罐(参见例如图2和图7中的罐716)中。将此副产物硝酸盐流排出至废料或进一步处理以回收较重的碱金属盐(例如钾、铷和铯)。

[0288] 注意到,根据上述原则建造的中试工厂可以采用现代方法控制、自动化和监测技术,作为完全连续的方法运行。中试工厂可以分阶段建造,从而在安装下游设备时优化上游

方法。

[0289] 例如,可以建造中试工厂以仅生产氧化锂产品(即具有按重量计46.5%的最高元素锂含量,使得将氧化锂运输到客户的相关成本相对较低)。接下来,取决于市场条件,可以生产无水氢氧化锂(无水氢氧化锂含有按重量计刚超过29%的元素锂)。最后,可以通过添加单效电加热结晶罐来生产结晶的一水氢氧化锂。

[0290] 如本文所公开的方法和系统的优点在于,取决于市场和客户的偏好,所述方法可以在任何阶段终止。例如,电池生产者可能更喜欢接收作为氧化物的锂,因为这使他们能更好地控制所生产的氢氧化锂的纯度,在这种情况下,不需要建造工厂的其余区域。作为另一例子,矿山/选矿厂的运营商可以决定在其设施附近安装本发明的方法和系统。他们可能更喜欢以氧化锂产品结束的方法的简单性,因为他们可以避免氢氧化锂结晶罐的成本/复杂性。以这种方式,本发明的方法和系统可以提供很大程度的灵活性,这取决于锂客户和工厂运营商的需要。

[0291] 进一步的变化

[0292] 应当理解,包含硝酸锂的溶液(无论是通过锂辉石与硝酸反应产生的还是来自另一种来源的)的特征,可以不同到对上述方法和系统的变化可能是适当的程度。

[0293] 根据良好的工程实践,可以在总体方法中包括其他单元操作,特别是用于提供服务和公用事业、有效利用废热、节约用水以及所有废料流的极小化。

[0294] 在随附权利要求书和前述描述中,除非由于表达语言或必要的暗示而使上下文另外要求之外,词语“包含(comprise)”和变化如“包含(comprises或comprising)”是以包括意义使用的,即用于指明存在所陈述的特征但是不排除存在或加入另外的特征。

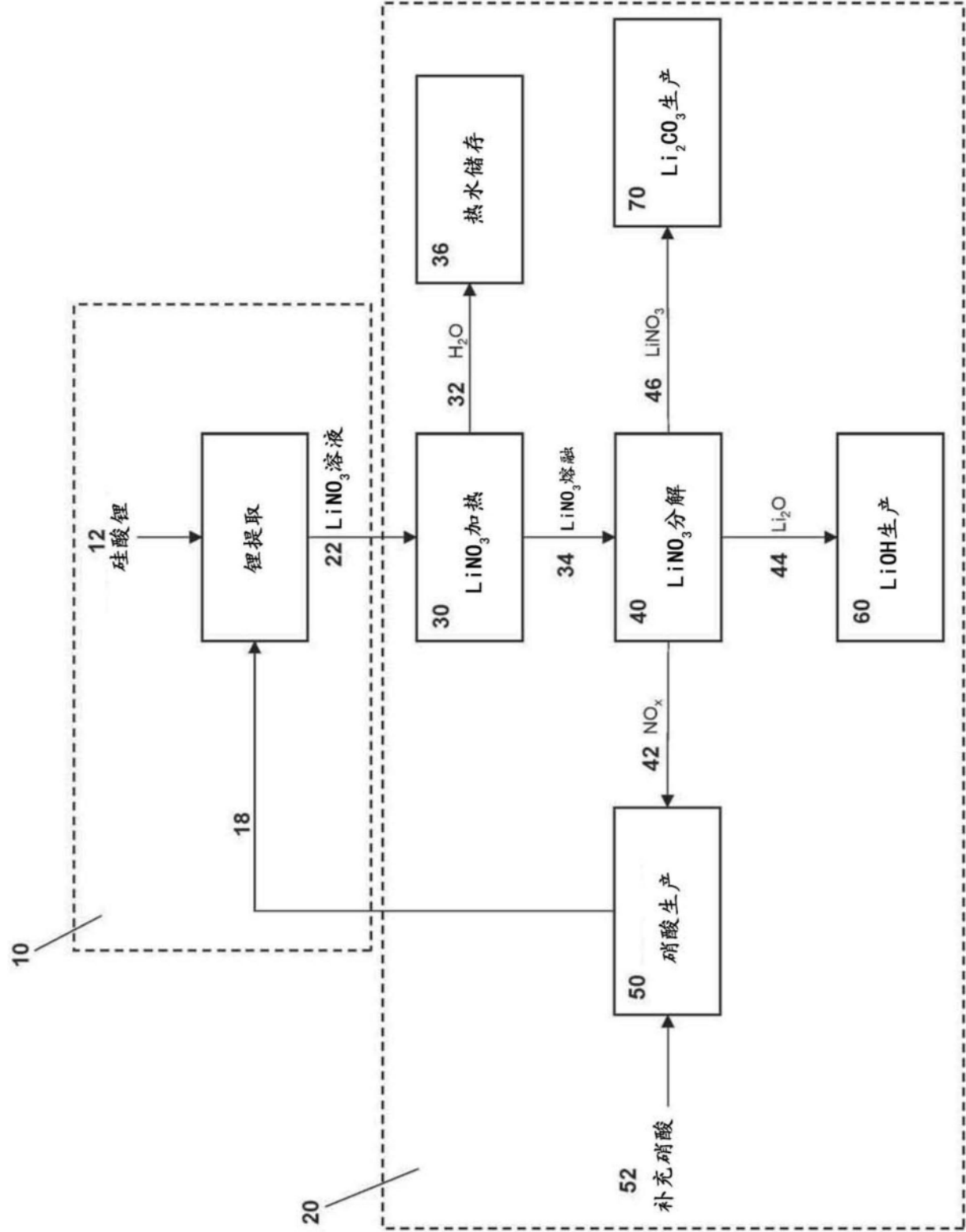


图1

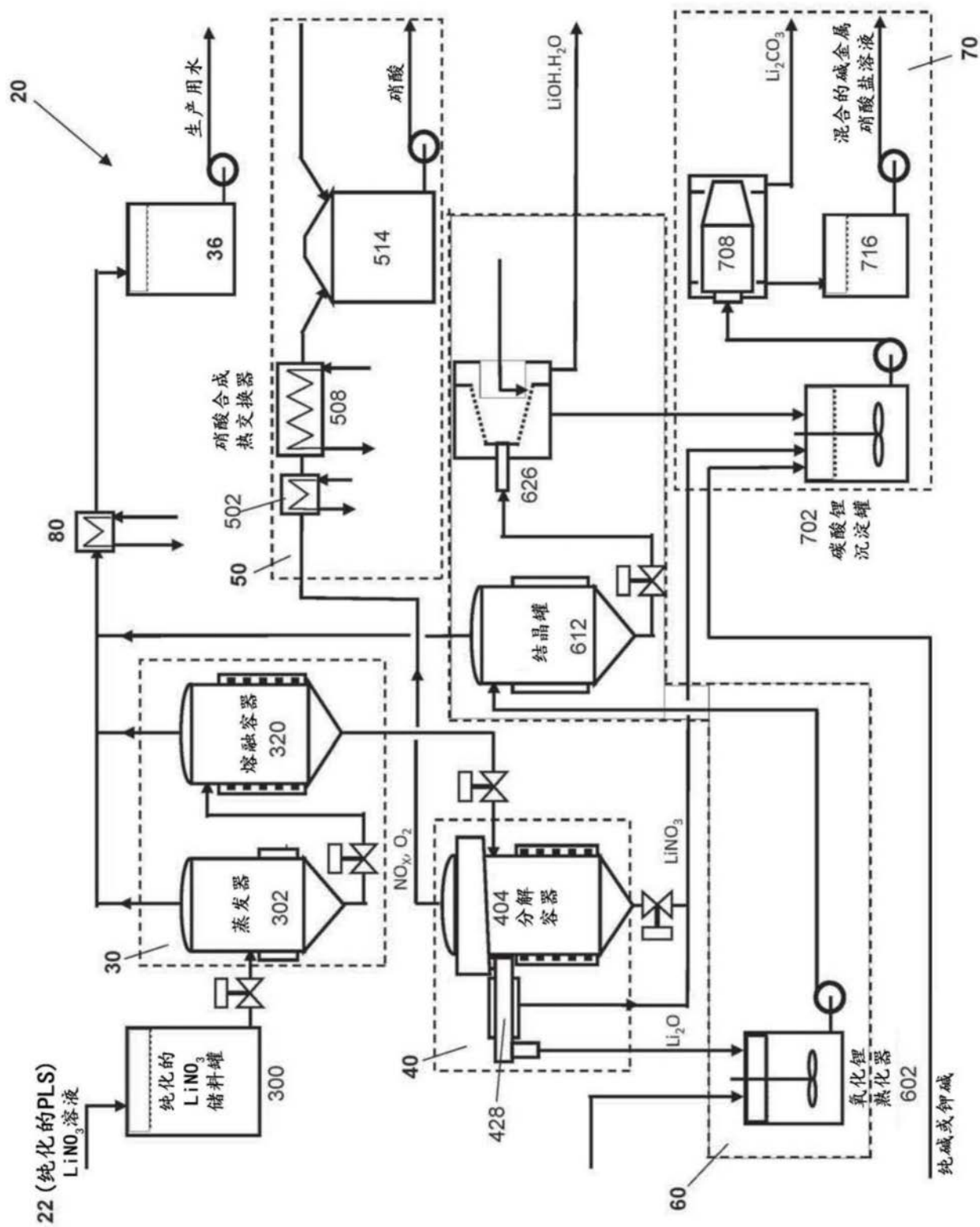


图2

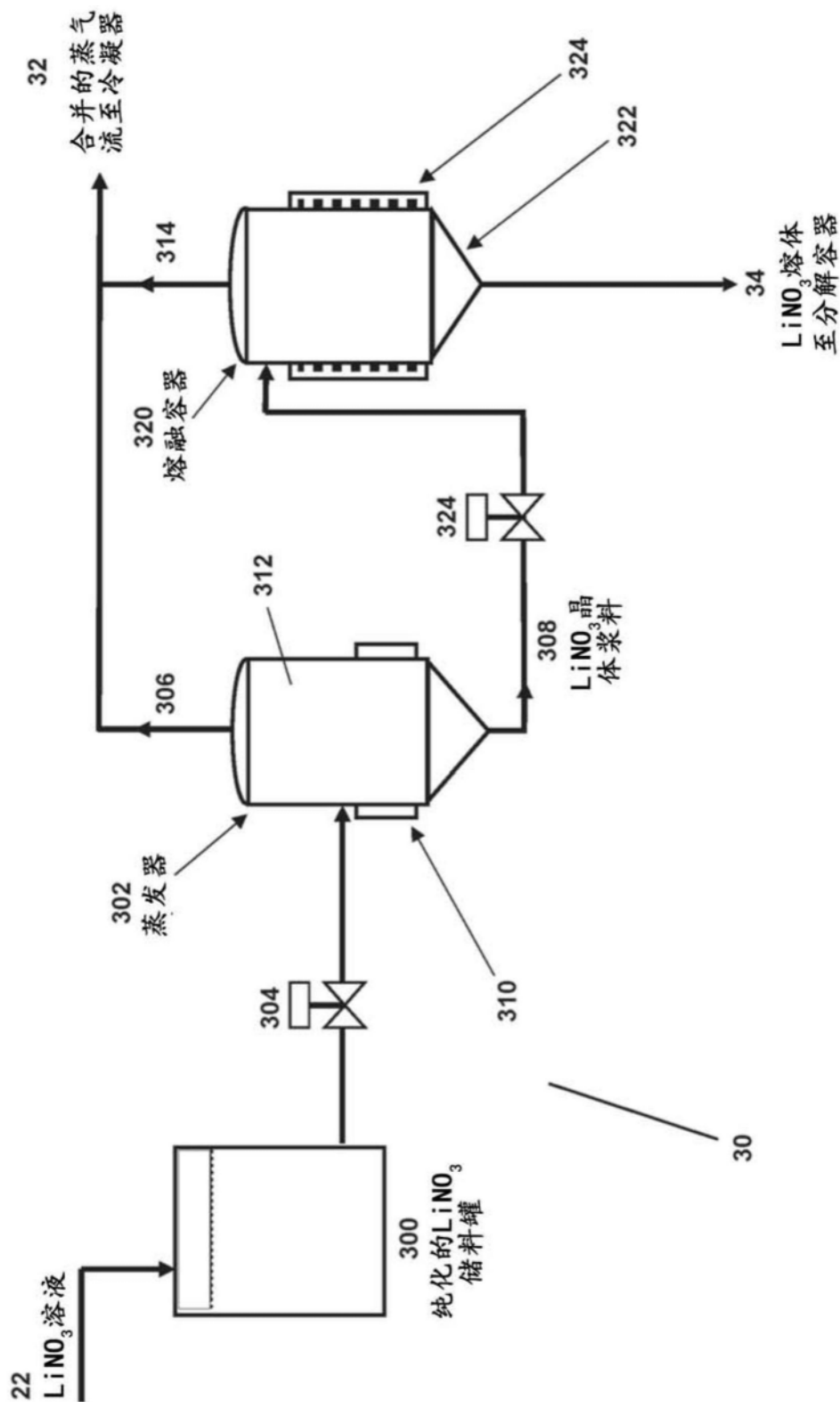


图3

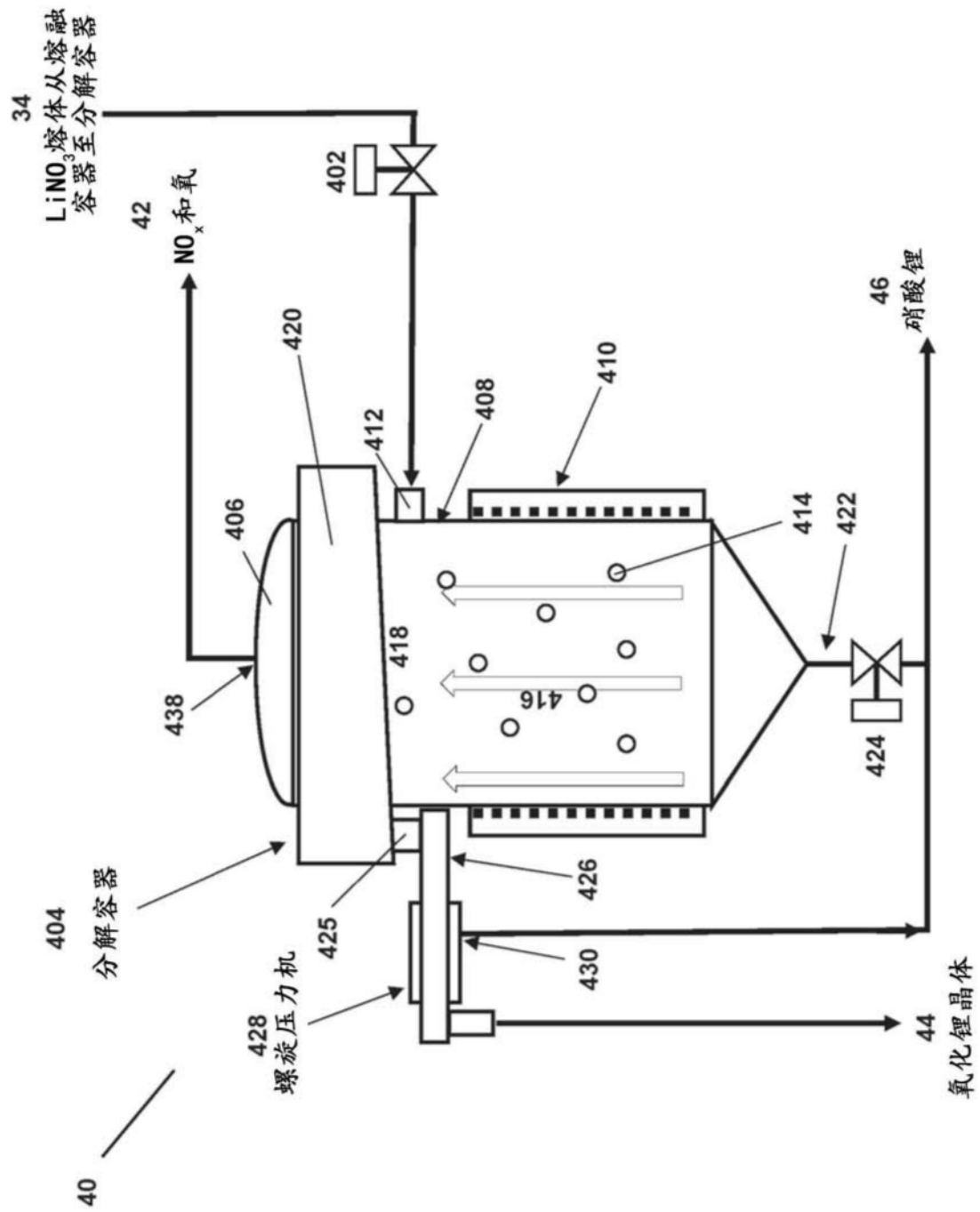


图4

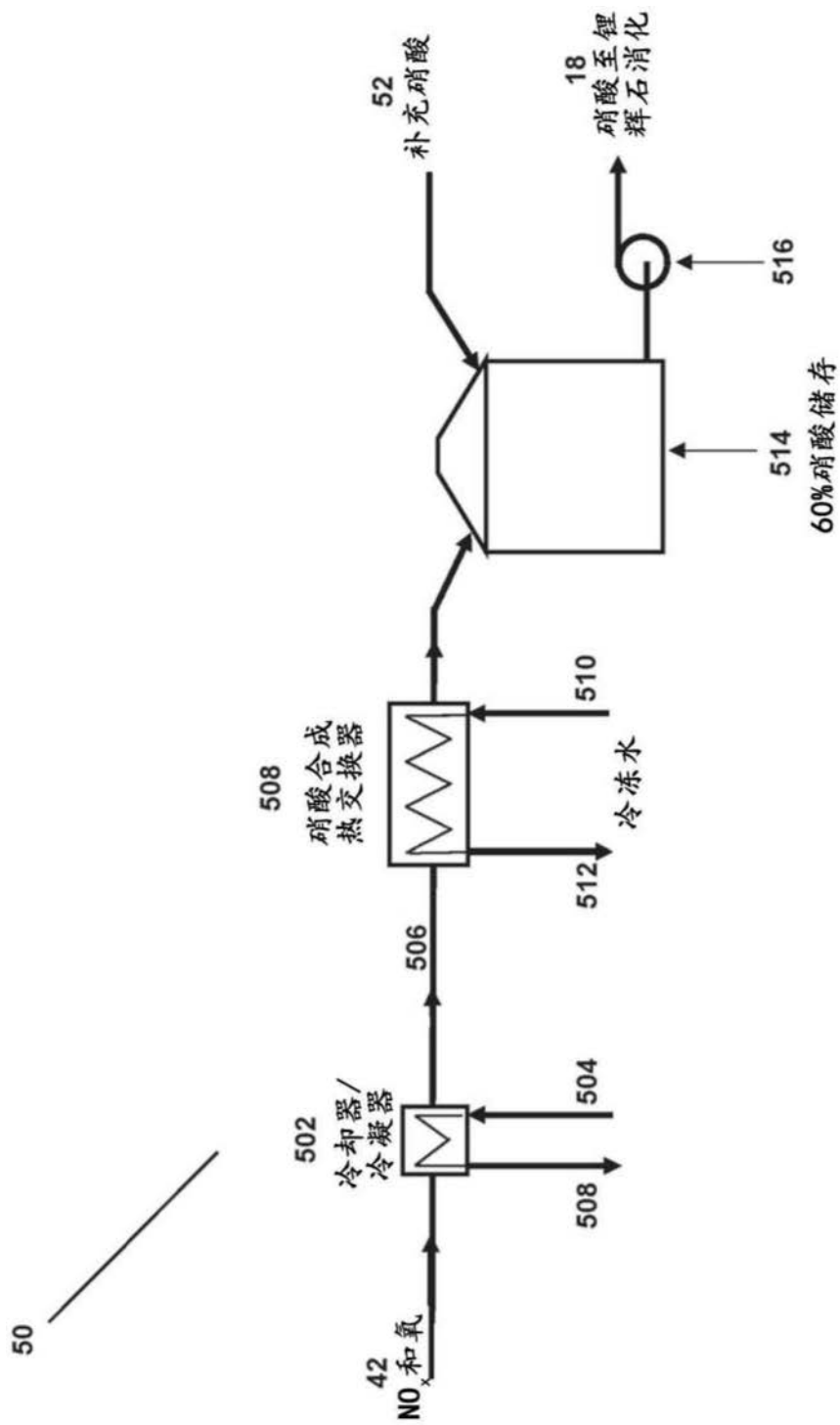


图5

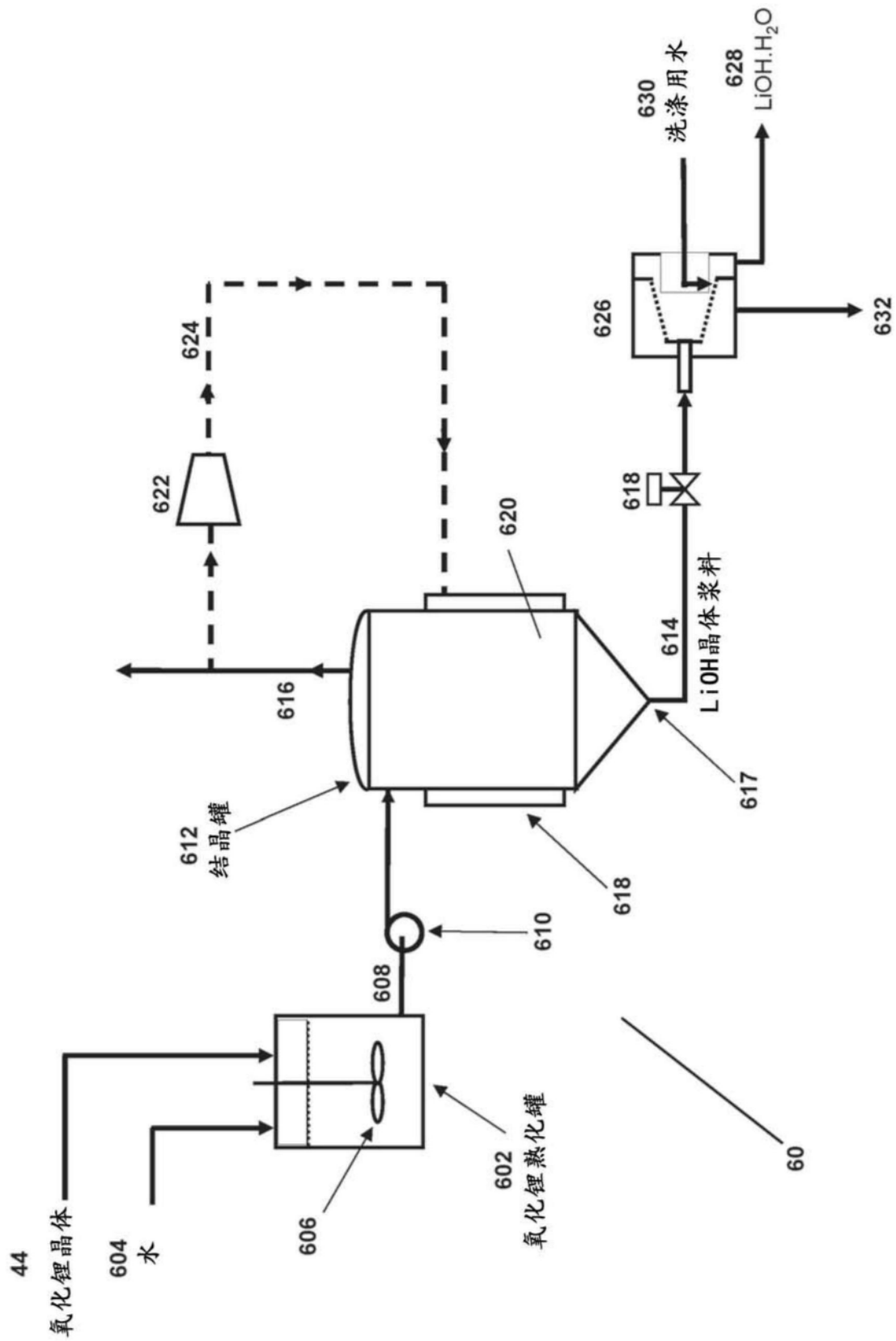


图6

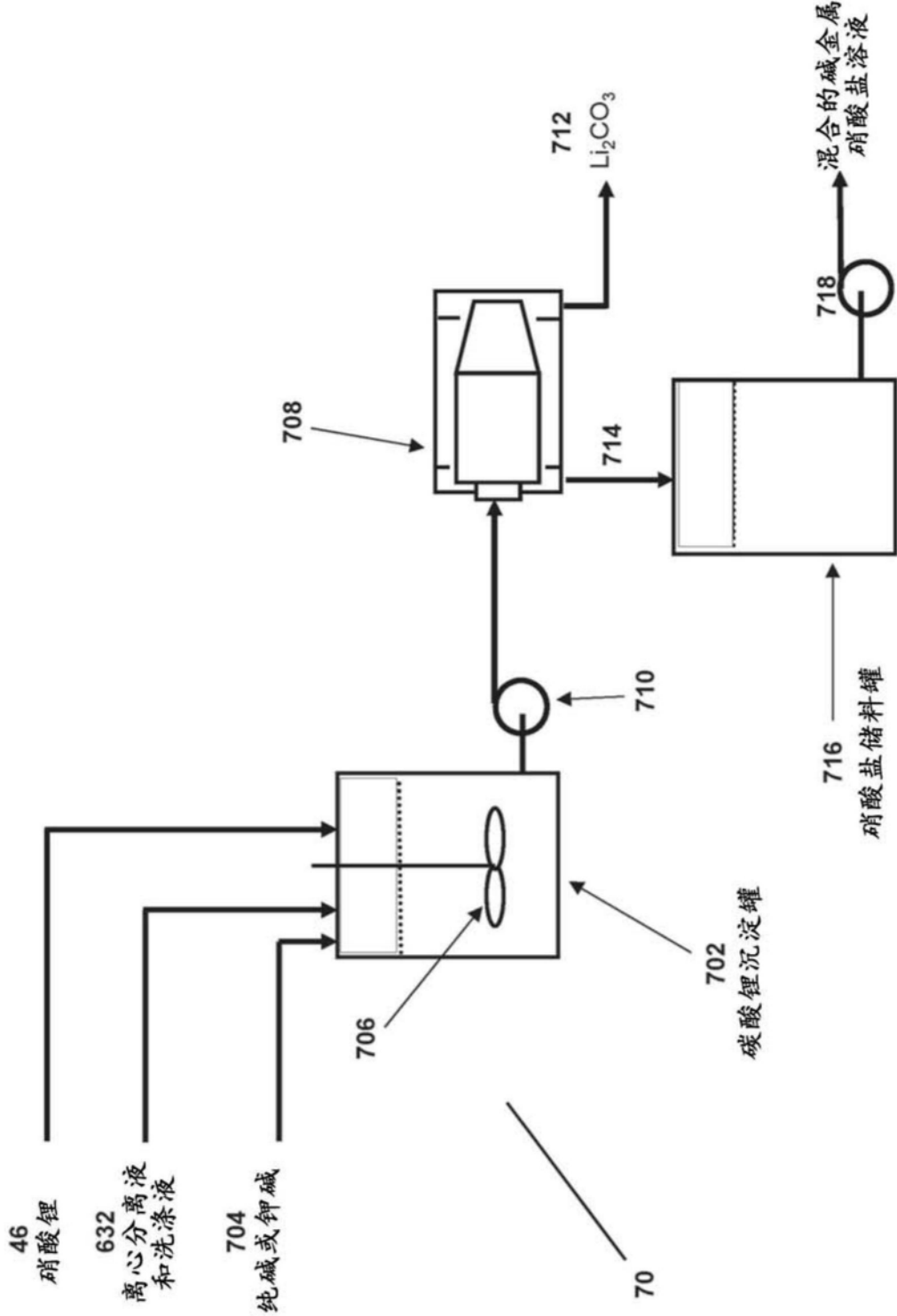


图7

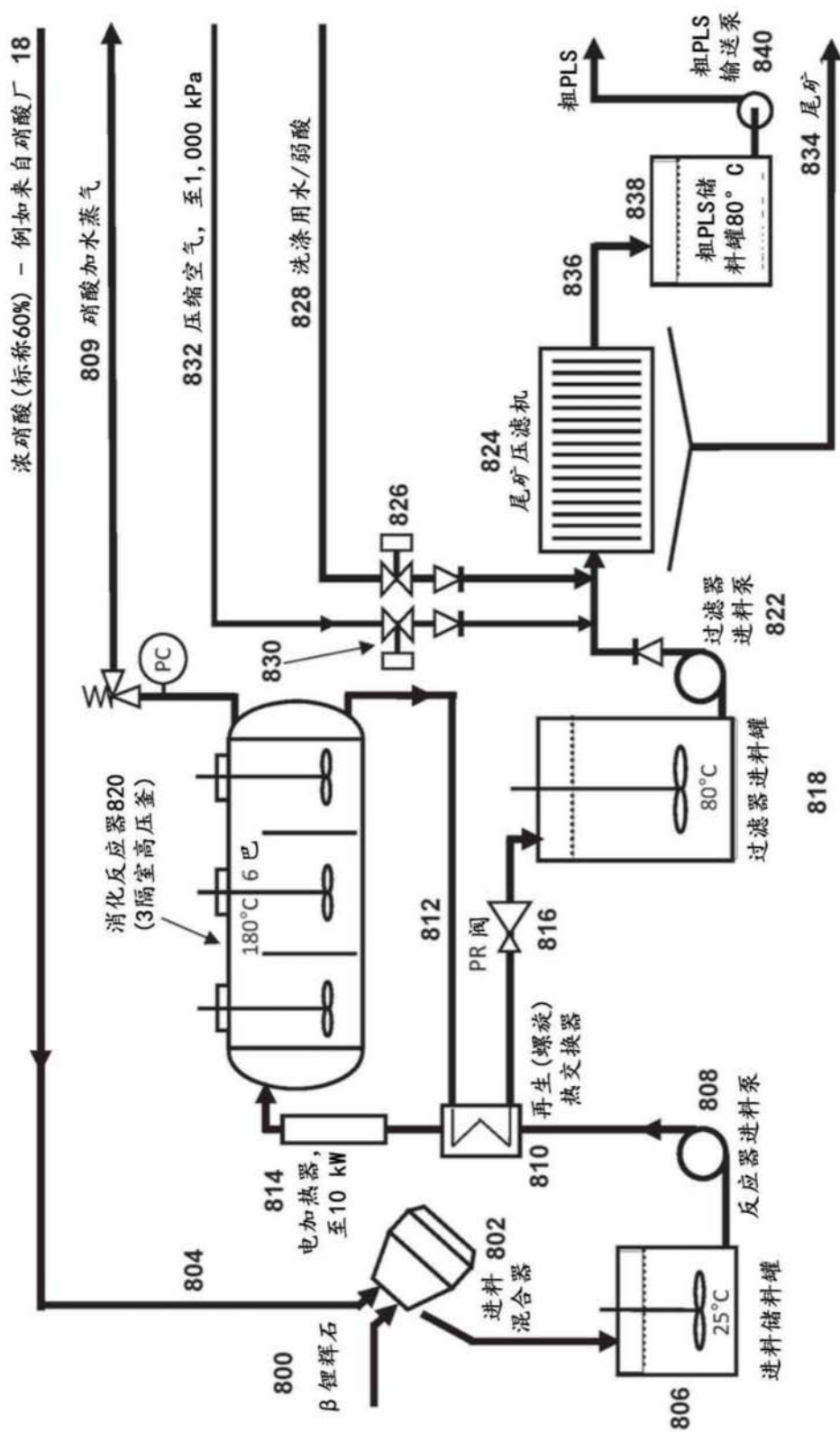


图8

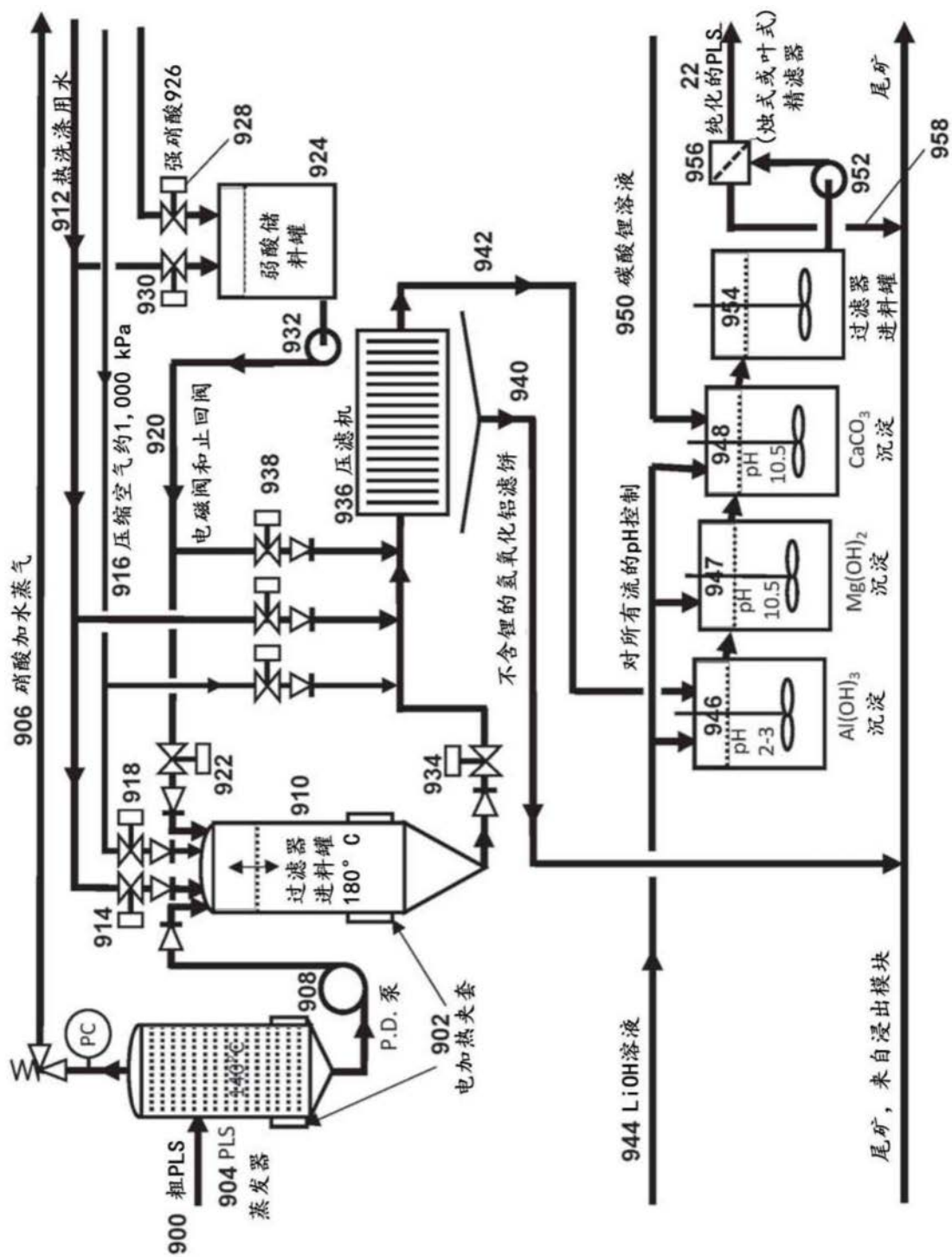


图9