



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102906287 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 12

(21) 申请号 201080066309. 0

(22) 申请日 2010. 04. 22

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2012. 10. 19

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2010/057121 2010. 04. 22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02011/132282 JA 2011. 10. 27

(73) 专利权人 上原春男
地址 日本佐贺县

(72) 发明人 上原春男

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
代理人 钟晶 於毓桢

(51) Int. Cl.
C22B 26/12 (2006. 01)
C22B 3/24 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1511963 A, 2004. 07. 14, 说明书第 2 页最后 1 段及实例一.

JP 4-247834 A, 1992. 09. 03, 说明书第 [0002] 段.

JP 2002-88420 A, 2002. 03. 27, 说明书第 [0007] 段.

JP 2009-161794 A, 2009. 07. 23, 说明书第 [0001] 段.

JP 2002-167628 A, 2002. 06. 11, 权利要求书, 说明书第 [0046]、[0069]、[0075] 及表 1、图 1.

审查员 黄霞

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

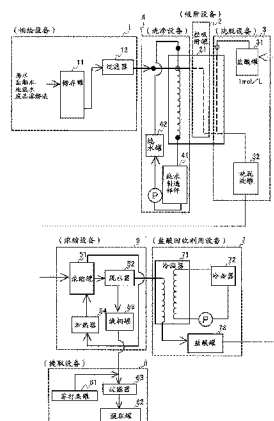
(54) 发明名称

锂回收装置及其回收方法

(57) 摘要

本发明提供一种在分离回收锂时可以有效地回收高纯度锂的同时,在成本方面也容易地进行工业规模扩大化的锂回收装置。锂回收装置具有以下设备:将含有锂的水通过过滤膜生成锂水溶液的供给设备(1);使该锂水溶液过柱吸附锂的吸附设备(2);向该柱中流入盐酸洗脱锂,生成含有盐酸和氯化锂的锂洗脱液的洗脱设备(3);用水洗净该柱的洗净设备(4);对该锂洗脱液进行循环加热使盐酸蒸发,使蒸气浓缩,浓缩生成氯化锂水溶液的浓缩设备(5);向该氯化锂水溶液中加入碳酸钠,作为含有碳酸锂和氯化钠的浓缩锂水溶液来提取锂的提取设备(6);将冷却该氯化锂水溶液的残留液体所得的盐酸作为向该洗脱设备(3)中流入的盐酸来进行回收利用的盐酸回收利用设备(7)。

CN 102906287 B



1. 一种锂回收装置,其特征在于,具有:

将含有锂的锂水溶液流入由生物体吸收膜和 / 或锰氧化物制成的柱,使锂吸附在该柱上的吸附设备,

向所述柱中流入盐酸,洗脱吸附在所述柱上的锂,生成含有盐酸和氯化锂的锂洗脱液的洗脱设备,

对由所述洗脱设备生成的所述锂洗脱液在浓缩罐中进行减压加热,使用脱水器分离因加热而气化了了的盐酸与因除去该盐酸而浓缩了的氯化锂水溶液的浓缩设备,

将在所述浓缩设备中气化了了的盐酸使用冷却器进行冷却,通过冷凝器冷却浓缩,将由该冷却浓缩得到的盐酸作为所述洗脱设备中流入的盐酸来进行回收利用的盐酸回收利用设备,

向由所述浓缩设备生成的氯化锂水溶液中加入碳酸钠,作为含有碳酸锂和氯化钠的浓缩锂水溶液来提取锂的提取设备,

所述浓缩设备通过后续盐酸回收利用设备中使用所述冷却器进行的冷却并由所述冷凝器通过减压对盐酸进行的冷却浓缩,将与该冷凝器连接的所述脱水器和所述浓缩罐保持减压状态,同时,加热所述锂洗脱液并仅使盐酸气化,将具有该气化了了的盐酸的锂水溶液送入所述脱水器,在该脱水器中使该锂水溶液维持液体状态进行气液分离,将该分离得到的气化了了的盐酸供给到所述盐酸回收利用设备,将该分离得到的所述锂水溶液供给到所述提取设备。

2. 根据权利要求 1 所述的锂回收装置,其特征在于,具有:

使含有锂的海水、盐湖碱水、地热水或废品溶解液中的任意一种通过过滤膜来生成所述吸附设备中流入的锂水溶液的供给设备。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的锂回收装置,其特征在于,具有洗净设备,用来用水洗净利用所述洗脱设备通过盐酸洗脱锂后的柱。

4. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的锂回收装置,其特征在于,具有向由所述提取设备生成的浓缩锂水溶液中加入纯的碳酸锂水溶液的锂水溶液混合设备。

5. 根据权利要求 3 所述的锂回收装置,其特征在于,具有向由所述提取设备生成的浓缩锂水溶液中加入纯的碳酸锂水溶液的锂水溶液混合设备。

6. 一种锂回收方法,其特征在于,具有:

将含有锂的锂水溶液流入由生物体吸收膜和 / 或锰氧化物制成的柱,使锂吸附在该柱上的吸附工序,

向所述柱中流入盐酸,洗脱吸附在所述柱上的锂,生成含有盐酸和氯化锂的锂洗脱液的洗脱工序,

对由所述洗脱工序生成的所述锂洗脱液在浓缩罐中进行减压加热,使用脱水器分离因加热而气化了了的盐酸与因除去该盐酸而浓缩了的氯化锂水溶液的浓缩工序,

将在所述浓缩设备中气化了了的盐酸使用冷却器进行冷却,通过冷凝器冷却浓缩,将由该冷却浓缩得到的盐酸作为所述洗脱设备中流入的盐酸来进行回收利用的盐酸回收利用工序,

向由所述浓缩工序生成的氯化锂水溶液中加入碳酸钠,作为含有碳酸锂和氯化钠的浓缩锂水溶液来提取锂的提取工序,

所述浓缩工序通过后续盐酸回收利用工序中使用所述冷却器进行的冷却并由所述冷凝器通过减压对盐酸进行的冷却浓缩,将与该冷凝器连接的所述脱水器和所述浓缩罐保持减压状态,同时,加热所述锂洗脱液并仅使盐酸气化,将具有该气化了了的盐酸的锂水溶液送入所述脱水器,在该脱水器中使该锂水溶液维持液体状态进行气液分离,将该分离得到的气化了了的盐酸供给到所述盐酸回收利用工序,将该分离得到的所述锂水溶液供给到所述提取工序。

锂回收装置及其回收方法

技术领域

[0001] 本发明涉及回收锂的锂回收装置及其回收方法,特别涉及可以高效并高纯度地分离回收锂的锂回收装置及其回收方法。

背景技术

[0002] 锂是广泛用于二次电池、特殊玻璃、氧化物单晶、航空、弹簧材料等领域的稀有非铁金属。近年来,随着信息器材需要的扩大,世界范围对锂的需求量加大,今后锂的需求也将进一步扩大。由于锂的产出国分布不均,所以特别期望在没有锂矿资源的国家可以稳定地回收锂。

[0003] 作为以往的锂的回收方法,例如,从含有锂的锰氧化物或含有镁的锰氧化物中分别浓缩锂或镁,使用得到锰氧化物电极,通过改变施加电压,对水溶液中的锂离子进行吸附和解吸附的方法(参考专利文献1)。此外,作为以往的锂的回收方法,例如,使以 β -二酮、中性有机磷化合物以及具有环状结构的乙烯基单体为原料制造的吸附剂和至少含有锂、钠和钙的水溶液在水溶液的pH在7以上的环境中接触,该吸附剂吸附水溶液中的金属成分,之后与pH4 \pm 1.5的水接触,解吸附锂的锂回收方法(参考专利文献2)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平06-088277号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2009-161794号公报

发明内容

[0008] 发明的概要

[0009] 发明需要解决的问题

[0010] 但是,以往的锂回收方法的问题在于,在使用电化学方法的情况下进行工业规模扩大化时需要高成本。并且,以往的锂回收方法的还存在一个问题,在使用有机溶剂的情况下由于回收的锂中残留有有机物而导致锂的纯度低。

[0011] 本发明可以解决以上问题,目的在于提供在分离回收锂时可以有效地回收高纯度锂的同时,在成本方面,可以比较容易地进行工业规模扩大化的锂回收装置及其回收方法。

[0012] 解决问题的方法

[0013] 本发明的锂回收装置,具有以下设备:将含有锂的锂水溶液流入由生物体吸收膜(生体吸收膜)和/或锰氧化物构成的柱,让使该柱吸附锂的吸附设备;向前述柱中流入盐酸洗脱前述柱中吸附的锂,生成含有盐酸和氯化锂的锂洗脱液的洗脱设备;对由前述洗脱设备生成的锂洗脱液反复进行加热以及盐酸水溶液除去处理,浓缩通过该处理得到的氯化锂水溶液的浓缩设备;向通过由前述的浓缩设备生成的氯化锂水溶液中加入碳酸钠,作为含有碳酸锂和氯化钠的浓缩锂水溶液来提取锂的提取设备。

[0014] 这样,本发明的锂回收装置中的浓缩设备对由前述的洗脱设备中生成的锂洗脱液

反复地进行加热,蒸发盐酸,冷凝该蒸气,浓缩生成氯化锂水溶液;提取设备向由前述的浓缩设备生成的氯化锂水溶液中加入碳酸钠,作为含有碳酸锂和氯化钠的沉淀物来提取锂,因此可以对锂进行多层浓缩,从而实现简单地分离回收高浓度的锂。

[0015] 并且,本发明的锂回收装置根据需要还具有盐酸回收利用设备,其将前述浓缩设备中浓缩的氯化锂水溶液的残留液体冷却,将通过该冷却得到的盐酸作为向前述洗脱设备中流入的盐酸来进行回收利用。这样,本发明的锂回收装置中的盐酸回收利用设备将前述浓缩设备中浓缩的氯化锂水溶液的残留液体蒸发,冷却冷凝由该蒸发得到的蒸气而生成盐酸,将由该残留液体得到的盐酸作为流入前述洗脱设备的盐酸来进行回收利用,因而可以抑制盐酸的初期投入量,从而削减与盐酸相关的成本并达到资源的有效利用。

[0016] 而且,本发明的锂回收装置根据需要还具有供给设备,其将含有锂的海水、盐湖碱水(灌水)、地热水或废品溶解液中的任意一种通过过滤膜,生成在前述吸附设备中流入的锂水溶液。这样,本发明的锂回收装置的供给设备将含有锂的海水、盐湖碱水(碱水)、地热水或废品溶解液中的任意一种通过过滤膜,生成在前述吸附设备中流入的锂水溶液,因而可以提高前述吸附设备中的锂吸附效率,可以在更高浓度下进行锂的吸附。

[0017] 此外,本发明的锂回收装置根据需要具备用水洗净利用前述洗脱设备通过盐酸洗脱锂后的柱的洗净设备。这样,本发明的锂回收装置的洗净设备用水洗净通过前述的吸附设备对锂进行吸附的柱,通过维持柱的吸附能力,来提高前述吸附设备中锂的吸附效率,可以在更高浓度下进行锂的吸附。

[0018] 并且,本发明的锂回收装置根据需要具备向通过前述提取设备得到的浓缩锂水溶液中加入纯的碳酸锂水溶液的锂水溶液混合设备。这样,本发明的锂回收装置的锂水溶液混合设备向通过前述提取设备生成的浓缩锂水溶液中加入纯的碳酸锂水溶液,使得到浓缩锂水溶液的锂的浓度得到进一步提高,可以回收得到更高浓度的锂。

附图说明

[0019] 图 1 表示本发明的锂回收装置的概要图。

[0020] 图 2 表示本发明的锂回收方法的流程图。

具体实施方式

[0021] 以下,通过图 1~图 2 对本发明的锂回收方法的一个实施方式进行说明。图 1 是本发明的锂回收装置的概要图,图 2 是表示本发明的锂回收方法的流程的说明图。

[0022] 图 1 中显示的本实施方式的锂回收装置具有以下设备:将含有锂的海水、盐湖碱水、地热水或废品溶解液中的任意一种通过过滤膜,生成含有锂的锂水溶液的供给设备 1;使该锂水溶液流入由锰氧化物制成的柱,使锂吸附在该柱上的吸附设备 2;向该柱中流入盐酸,洗脱吸附在该柱上的锂,生成含有盐酸和氯化锂的锂洗脱液的洗脱设备 3;用水洗净经该洗脱设备 3 中使用盐酸洗脱锂后的柱的洗净设备 4;对通过该洗脱设备 3 生成的锂洗脱液进行循环加热使盐酸蒸发,使蒸气冷凝,浓缩生成氯化锂水溶液的浓缩设备 5;向由该浓缩设备 5 生成的氯化锂水溶液中加入碳酸钠,作为含有碳酸锂和氯化钠的沉淀物来提取锂的提取设备 6;冷却在该浓缩设备 5 中浓缩的氯化锂水溶液的残留液体,将由该冷却得到的盐酸作为该洗脱设备 3 中使用的盐酸进行回收利用的盐酸回收利用设备 7。

[0023] 该供给设备 1 具备储存海水、盐湖碱水、地热水或废品溶解液的含锂溶液的不锈钢制的储存罐 11 和多段结构的过滤器 12。该过滤器 12 至少有 2 层结构,可以除去含锂溶液中粒径较大的杂质。

[0024] 该吸附设备 2 具备多个由对锂进行选择吸收的生物体吸收膜或锰氧化物填充的不锈钢制的柱吸附罐 21。为了分散每个罐的处理量,该柱吸附罐 21 由多个罐构成,但也可以做成 1 个罐。该柱吸附罐 21 的填充剂可以使用粒径为 $100\ \mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 的微粒子状或膜状的各种物质。该柱吸附罐 21 优选以具有高锂吸附性的 λ 型锰氧化物(微粒子状或膜状的物质)为填充剂的柱,例如,可以使用日本专利第 3937865 号公布的锂吸附剂。

[0025] 该洗脱设备 3 具备储存盐酸的盐酸罐 31 和储存从该柱吸附罐 21 洗脱的溶液的洗脱液罐 32。该洗净设备 4 具有制造纯水的纯水制造部件 41 和储存由该纯水制造部件 41 制造的纯水的纯水罐 42。该纯水制造部件 41 可以使用各种一般的纯水制造部件,例如,可以使用本发明人公开的水供给、处理系统(日本特开 2010-029750 号公报)。

[0026] 该浓缩设备 5 具有储存来自洗脱液罐 32 的洗脱液的不锈钢制的浓缩罐 51、分离、排除该浓缩罐 51 的储存液的蒸气中含有的盐酸水溶液的脱水器 52、储存由该脱水器 52 分离、排除的盐酸水溶液的液相的不锈钢制的液相罐 53 和加热该浓缩罐 51 的储存液并向该浓缩罐 51 回流的加热器 54。该脱水器 52 可以使用市售的各种脱水器,如可以使用嵌入在压缩机和配管之间的串联式的脱水器,也可以使用在配管中安装隔板,排除从分支管流入存水管的盐酸水溶液的脱水器。该加热器 54,除可以使用锅炉外,可以利用具有高水温的表层海水进行加热,通过利用附近的具有无尽资源的海水,可以构成降低成本和降低环境负担的装置。

[0027] 该提取设备 6 具有储存碳酸钠(Na_2CO_3)的不锈钢制苏打灰罐 61、对添加有该碳酸钠的前述液相的盐酸水溶液进行过滤的过滤器 63 以及储存与该过滤的碳酸钠反应而得到的锂溶液的不锈钢制的提取罐 62。此外,该盐酸回收利用设备 7 具有冷凝盐酸水溶液的冷凝器 71、进行冷却的冷却器 72 和储存从该冷凝器 71 得到的盐酸的盐酸罐 73。该冷却器 72 可以使用海水中水温较低的深层海水,在这种情况下,利用海水可以构成降低成本和降低环境负担的装置。

[0028] 以下,基于前述构成,对本实施方式的锂回收方法进行说明。本发明的锂回收方法的流程如图 2 所示。

[0029] 供给工序

[0030] 首先,如图 2 所示将含有锂的含锂溶液(例如,海水、盐湖碱水、地热水和废品溶解液中的任意一种)储存于储存罐 11(S1)。使该储存的含锂溶液通过过滤器 12(S2)。可以通过该过滤器 12 将粒径大的杂质除去。

[0031] 吸附工序

[0032] 使通过过滤器 12 的含锂溶液流入多个柱吸附罐 21 中状态为空的一个柱吸附罐 21(S3)。通过该流入,含锂溶液中所含的锂被柱特异选择地吸附。关于该流入,如果未达到指定的流入量并且未经过指定的时间(S4),再次返回至 S3,继续使该含锂溶液流入柱吸附罐 21。关于该流入,如果达到指定的流入量并且经过指定的时间(S4),停止该流入(S5)。

[0033] 洗脱工序

[0034] 将储存在盐酸罐的浓度为 1mol/L 盐酸流入该柱吸附罐 21,洗脱锂(S6)。如下述

化学式 1 所示,根据该 S6,柱吸附罐 21 中吸附的锂与盐酸反应,洗脱出成为氯化锂 (LiCl) 和盐酸 (HCl) 混合液的洗脱液。所得的洗脱液储存于洗脱液罐 32 (S7)。根据该 S1,储存罐 11 中储存的含锂溶液不能全量从吸附罐 21 中排出的情况下 (S8),再次返回至 S7,继续向洗脱液罐 32 中储存。

[0035] $\text{Li}^+ + \text{HCl} \rightarrow \text{LiCl} + \text{H}^+$ (化学式 1)

[0036] 洗净工序

[0037] 该含锂溶液全量从柱吸附罐 21 中排出的情况下 (S8),同时实施洗净工序和浓缩工序。首先在洗净工序中,使用纯水将该柱吸附罐 21 中填充的柱洗净 (S9)。该洗净可以通过将纯水制造部件 41 制造的纯水储存于纯水罐 42,流入柱吸附罐 21 来实施。该洗净后,从洗净的多个柱中选择一个 (S10),返回至 S3,重复 S3 以后的处理。这样,由于多个柱的协作,通过纯水洗净可以一直使用状态较新的柱。

[0038] 浓缩工序

[0039] 上述的 S8 中,该含锂溶液全量从吸附罐 21 中排出的情况下,在浓缩工序中,储存生成的含有氯化锂的溶液于浓缩罐 51,使用加热器 54 加热至 90℃,减压至 0.8 大气压左右,向浓缩罐 51 回流使含有氯化锂的溶液进行循环 (S11)。该浓缩罐 51 中储存的溶液经脱水器 52 除去盐酸水溶液后所得的液相储存于液相罐 53,储存为含锂溶液 (S12)。

[0040] 提取工序

[0041] 在由该 S11 在脱水器 52 中分离得到液相的情况下 (S13),该液相作为液相罐 53 中储存的含锂溶液,向其中添加苏打灰罐 61 中储存的苏打灰 (碳酸钠 (Na_2CO_3)) (S14)。该添加后的溶液通过过滤器 63 进行过滤 (S15)。该滤过的溶液中,由于 S14 的添加主要产生碳酸锂 (Li_2CO_3) 的沉淀,此外,氯化钠 (NaCl) 也部分地共同沉淀。含有这些沉淀物的含锂溶液在提取罐 62 中进行提取 (S16)。

[0042] 盐酸回收利用工序

[0043] 在由该 S13 在脱水器 52 中分离得到的气相的情况下,含有该盐酸的气体在冷凝器 (冷凝器) 中减压至 0.8 大气压左右进行冷却浓缩 (S17)。将由该冷却浓缩中生成的浓盐酸溶液回流至在洗脱工序中使用的盐酸罐 31 (S18)。盐酸罐 31 内的盐酸浓度优选维持在有效地易于洗脱柱上吸附的锂的浓度,约 1mol/L。在该回流之后,返回至上述的 S6,重复 S6 以后的处理。根据该 S18 的回流,能够抑制该盐酸罐 31 中需要的盐酸初期投入量,从而可以削减与盐酸相关的成本并达到资源的有效利用。

[0044] 此外,在该 S14 中,对于提取罐 62 中提取的含锂溶液,通过混合纯 (100%) 的碳酸锂 (Li_2CO_3) 溶液,可以生成高浓度的碳酸锂 (Li_2CO_3)。

[0045] 此外,上述内容中使用了供给设备 1、洗净设备 4 和盐酸回收利用设备 7,如果不使用这些设备将会使锂回收浓度降低并提高盐酸的成本,但即使这样,与以往已知的锂回收方法相比,可以进行十分高浓度的锂回收。

[0046] 以下,将根据本发明实施的试验的结果作为实施例来进行说明,但本发明不受该实施例任何限定。

[0047] 实施例

[0048] 在与上述记载的图 1 相同的构成下,使用本发明的锂回收装置,对日本海沿岸汲取的海水进行锂回收,在上述提取罐 62 中提取到浓度为 90% 的含锂溶液。而且,使纯 (即

100%) 的碳酸锂 (Li_2CO_3) 溶液与该含锂溶液混合, 生成了浓度为 95% 的碳酸锂 (Li_2CO_3)。因此, 本发明的锂回收装置显示对于海水实现了比以往高的锂回收率。

[0049] 符号说明

[0050] 1 供给设备

[0051] 11 储存罐

[0052] 12 过滤器

[0053] 2 吸附设备

[0054] 21 柱吸附罐

[0055] 3 洗脱设备

[0056] 31 盐酸罐

[0057] 32 洗脱液罐

[0058] 4 洗净设备

[0059] 41 纯水制造部件

[0060] 42 纯水罐

[0061] 5 浓缩设备

[0062] 51 浓缩罐

[0063] 52 脱水器

[0064] 53 液相罐

[0065] 54 加热器

[0066] 6 提取设备

[0067] 61 苏打灰罐

[0068] 62 提取罐

[0069] 63 过滤器

[0070] 7 盐酸回收利用设备

[0071] 71 冷凝器

[0072] 72 冷却器

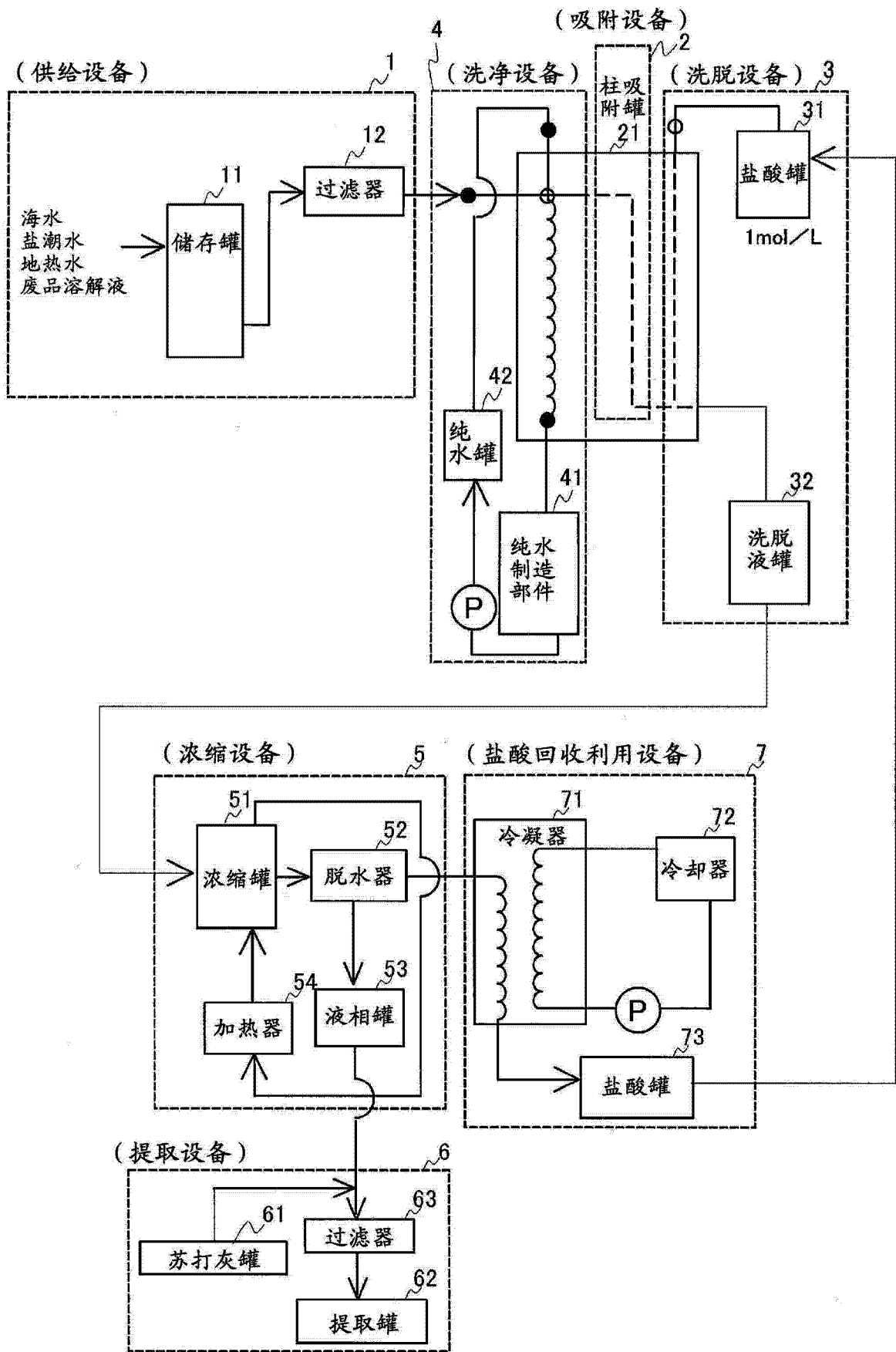


图 1

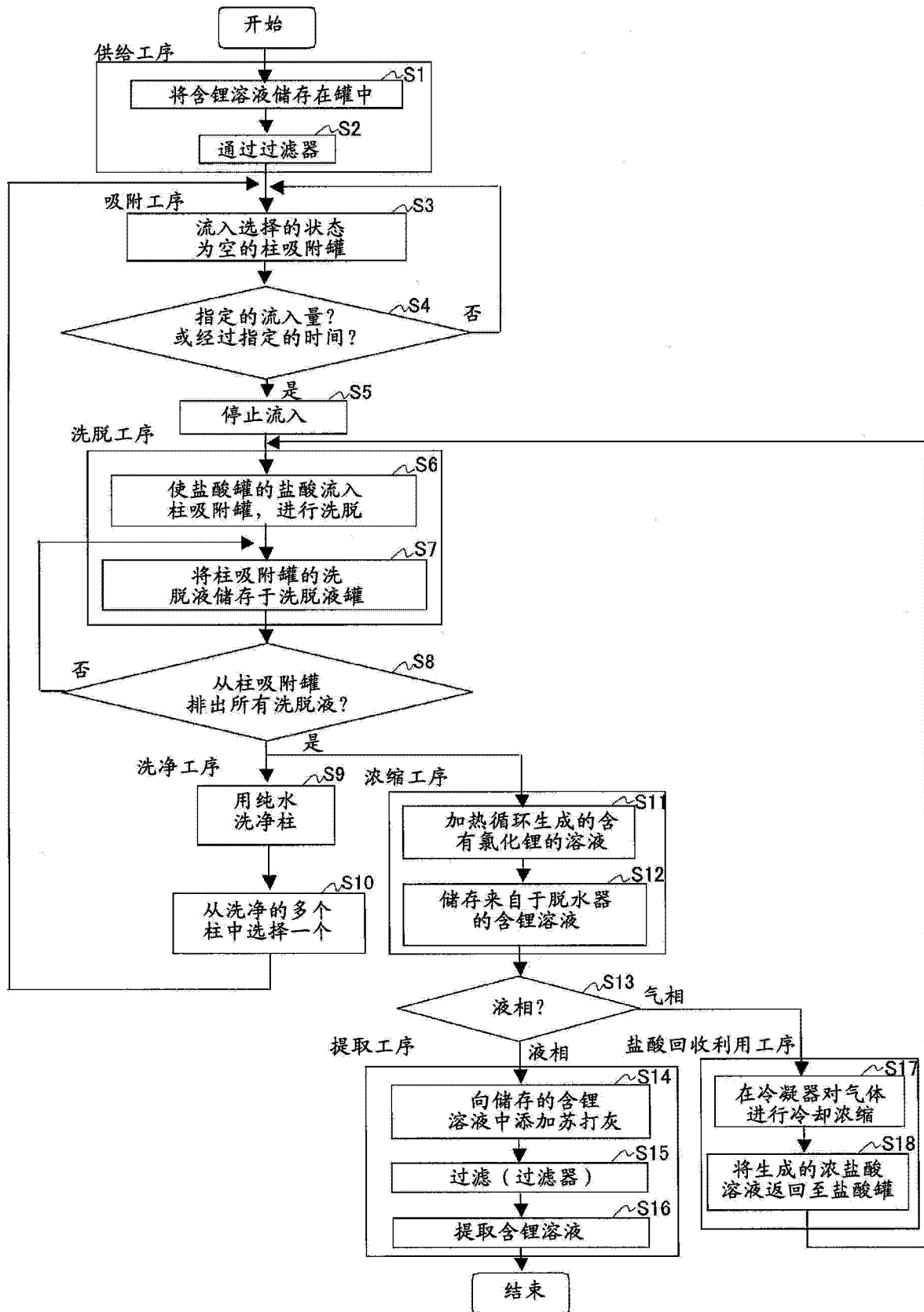


图 2