



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105060318 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201510419476. 3

(22) 申请日 2010. 04. 23

(62) 分案原申请数据

201080067082. 1 2010. 04. 23

(71) 申请人 辛博尔股份有限公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 S·哈里森

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 麦善勇 张天舒

(51) Int. Cl.

C01D 15/08(2006. 01)

C25B 1/16(2006. 01)

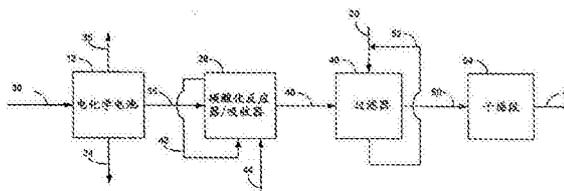
权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

由氯化锂制备碳酸锂的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种由含氯化锂的盐水制备碳酸锂的方法。在一个实施方案中，在反应容器中使含氯化锂的溶液与氢氧化钠溶液接触，以产生氢氧化锂溶液。在反应容器中使氢氧化锂与二氧化碳气接触，以产生包含碳酸锂的溶液。分离碳酸锂，以产生产品物流和氯化钠物流，后者可以循环回电化学电池。



1. 一种由含氯化锂的溶液制备氢氧化锂的方法,包括:
由矿石浸出提供盐水,其中所述盐水包括氯化锂;
使所述盐水经受纯化步骤以除去二价离子和二氧化硅;
进行上述纯化步骤后提高所述盐水的浓度以获得具有至少 10wt%氯化锂浓度的浓缩的氯化锂溶液;并且

将所述浓缩的氯化锂溶液提供给电化学电池,其中所述电化学电池保持在足以产生氢氧化锂溶液的条件下。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述浓缩的氯化锂溶液具有至少 25wt%的氯化锂浓度。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述浓缩的氯化锂溶液具有至多 42wt%的氯化锂浓度。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述浓缩的氯化锂溶液具有小于 0.001wt%的非锂阳离子浓度。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述浓缩的氯化锂溶液具有小于 0.0001wt%的非锂阳离子浓度。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述浓缩的氯化锂溶液具有小于 5wt%的非氯阴离子浓度。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述电化学电池具有阴极,该阴极包括选自于由镍、催化的镍网、不锈钢、和涂覆的不锈钢组成的组的材料。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述电化学电池具有阳极,该阳极包括选自于由用氧化钨涂覆的钛网、用铂和碳涂覆的钛网组成的组的材料。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其进一步包括步骤:将所述氢氧化锂溶液从所述电化学电池进料给碳酸化反应器/吸收器以使所述氢氧化锂与二氧化碳气反应从而产生碳酸锂浆液。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述碳酸锂浆液包含至少 1.5wt%的碳酸锂。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述电化学电池产生氯气和氢气,并且其中所述氯气和氢气经燃烧和用水洗涤从而产生盐酸。

12. 一种由含锂盐的溶液制备氢氧化锂的方法,包括:
由矿石浸出提供盐水,其中所述盐水包括锂盐;
使所述盐水经受纯化步骤以除去二价离子和二氧化硅;
进行上述纯化步骤后提高所述盐水的浓度以获得具有至少 10wt%氯化锂浓度的浓缩的锂盐溶液;并且

将所述浓缩的锂盐溶液提供给电化学电池,其中所述电化学电池保持在足以产生氢氧化锂溶液的条件下。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述盐水包括硫酸锂、氯化锂、溴化锂、和硝酸锂中的至少一种。

14. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述浓缩的锂盐溶液具有至少 25wt%的锂盐浓度。

15. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述浓缩的锂盐溶液具有小于 0.001wt%的非

锂离子浓度。

16. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述浓缩的锂盐溶液具有小于 5wt%的非氯阴离子浓度。

17. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述电化学电池具有阴极,该阴极包括选自于由镍、催化的镍网、不锈钢、和涂覆的不锈钢组成的组的材料,或者其中所述电化学电池具有阳极,该阳极包括选自于由用氧化钌涂覆的钛网、用铂和碳涂覆的钛网组成的组的材料。

18. 根据权利要求 12 所述的方法,其进一步包括步骤:将所述氢氧化锂溶液从所述电化学电池进料给碳酸化反应器/吸收器以使所述氢氧化锂与二氧化碳气反应从而产生碳酸锂浆液。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述碳酸锂浆液包含至少 1.5wt%的碳酸锂。

20. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述电化学电池产生氯气和氢气,并且其中所述氯气和氢气经燃烧和用水洗涤从而产生盐酸。

由氯化锂制备碳酸锂的方法

[0001] 本申请是申请号为 201080067082.1、申请日为 2010 年 4 月 23 日、发明名称为“由氯化锂制备碳酸锂的方法”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明大体涉及将氯化锂转化为碳酸锂的领域。

背景技术

[0003] 已知地热盐水可能包含取决于盐水来源的不同浓度的各种金属离子，特别是碱金属和碱土金属。回收这些金属对化学和制药工业来说是很重要的。

[0004] 地热盐水因多种原因而特别令人感兴趣。首先，由于热的地热池在地下在高压下贮存，当其释放至常压时，可提供闪蒸蒸汽，因此地热盐水可提供动力源。例如，可以将所述闪蒸蒸汽用于运行电站。另外，地热盐水通常包含各种有用的金属，如锂、铅、银和锌，它们中的每一种均可以由盐水中回收以进一步应用。

[0005] 由于矿石可以与硫酸一起烘焙并且产品可以用水滤出，因此可以由矿石中回收元素锂。所得的硫酸锂溶液用石灰和苏打粉处理以脱除钙和镁，然后锂作为碳酸盐沉淀。由矿石回收锂的其它已知方法包括碱性方法和离子交换方法，其中的每一种均可以生产锂的氢氧化物、氯化物或硫酸盐溶液。这些方法也可以包括用石灰和苏打粉处理以脱除钙和镁。

[0006] 通常，由主要为氯化物的天然盐水（其组成可以在很宽范围内变化）中经济回收锂不仅取决于锂的总浓度，而且取决于干扰离子、特别是钙和镁的浓度，这些离子可以在很大程度上影响回收锂的性能和经济性。由于镁与溶液中的锂的化学性质类似，其可能很难脱除。在低浓度下，镁通常可以利用石灰作为碳酸镁沉淀而脱除。在较高的镁浓度下，用石灰脱除不再可行，和已经提出了各种离子交换和液-液萃取方法。

[0007] 虽然矿石和盐水的常规处理有可能脱除主要部分的干扰离子，但仍需要简化从盐水中脱除干扰离子以生产碳酸锂。

发明内容

[0008] 提供一种由含氯化锂的溶液制备碳酸锂的方法。将含氯化锂的溶液提供给电化学电池，其中所述电化学电池保持在足以产生氢氧化锂溶液的条件下。然后所述氢氧化锂溶液与二氧化碳接触以产生碳酸锂。

[0009] 在另一方面，提供一种由含氯化锂的盐水溶液制备碳酸锂的方法。所述方法包括提供含氯化锂的盐水溶液的步骤。将含氯化锂的盐水溶液提供给电化学电池，其中所述电化学电池在足以产生氢氧化锂溶液的条件下操作。然后来自所述电化学电池的氢氧化锂溶液与二氧化碳接触，以产生包含碳酸锂的浆液。然后由所述浆液中回收碳酸锂。

附图说明

[0010] 附图 1 为按照本发明的一个实施方案由含氯溶液生产碳酸锂的设备的实施

方案的示意图。

[0011] 附图 2 为按照本发明的一个实施方案由含氯溶液生产碳酸锂的设备的示意图。

[0012] 附图 3 为按照本发明的一个实施方案由含氯溶液生产碳酸锂的设备的示意图。

[0013] 附图 4 比较了本发明多个实施方案的氢氧化锂浓度。

[0014] 附图 5 比较了在本发明的一个实施方案中在制备氢氧化锂的过程中电解池的电池电压变化。

[0015] 附图 6 给出了在本发明的一个实施方案中作为电流效率函数的氢氧化锂浓度。

[0016] 附图 7 给出了在本发明的一个实施方案中生产氢氧化锂的能量消耗。

具体实施方式

[0017] 广义地讲,这里所描述的是由含氯化锂的溶液生产碳酸锂的方法。

[0018] 正如这里所应用,盐水溶液指碱金属和 / 或碱土金属的水溶液,其中盐的浓度可以从痕量变化至饱和点。通常,适合于这里所描述方法的盐水可以为可能包含碱金属或碱土金属氯化物、溴化物、硫酸盐、氢氧化物、硝酸盐和类似物的水溶液以及天然盐水。盐水可以由天然来源获得,例如智利盐水或 Sal ton 海地热源盐水、地热盐水、海水、矿物盐水(例如氯化锂或氯化钾盐水)、碱金属盐盐水和工业盐水,例如由矿石浸出、选矿等回收的工业盐水。本方法同样也适用于人工制备的氯化锂溶液。

[0019] 因此,本发明方法包括由包含一价阳离子(包括锂)、多价阳离子、一价阴离子和多价阴离子的溶液制备和回收碳酸锂。

[0020] 参考附图 1,在本发明方法的一个实施方案中,提供含氯化锂的溶液 30。含氯化锂的溶液 30 的浓度可以为约 1-42wt%,优选大于约 10wt%,更优选大于约 25wt%。在替代实施方案中,含氯化锂的物流 30 的浓度大于约 10wt%。

[0021] 在某些实施方案中,在提供给电解池 32 之前,含氯化锂的溶液 30 可以任选经受纯化或浓缩步骤。在某些实施方案中,理想的是从含氯化锂的溶液中除去二价离子和二氧化硅。从包括地热盐水的盐水中分离和纯化氯化锂的方法在现有技术中是已知的,例如在 US 4,036,713 和 5,951,843 中有述,这两篇专利在此全文引入作为参考。

[0022] 任选地,所述方法可以包括提高氯化锂物流浓度的步骤。特别地,可以应用锂浓缩方法(图中未示出)脱除含氯化锂的溶液 30 中的一部分水,例如通过蒸发进行,从而产生更为浓缩的氯化锂溶液。示例性的浓缩方法可以包括电渗析、蒸汽蒸发或曝晒蒸发。在使用浓缩步骤的实施方案中,浓缩后的含氯化锂的溶液 30 的总浓度可以增加至大于 25wt% 的氯化锂,优选至多约 42wt% 的氯化锂。

[0023] 可以将含氯化锂的溶液 30 提供给电化学电池 32,用于电化学制备氢氧化锂,其中所述电化学电池可以至少包括一个阳极、一个阴极和渗透膜。适合于大规模生产的电化学电池可由多个公司商购获得,例如 DeNora、Chlorine Engineers 和 Asahi Glass 等等。具体地,氯离子在阳极氧化为氯气和水在阴极还原为氢氧根离子和氢气。在某些实施方案中,浓缩后的含氯化锂的溶液 30 基本上不含其它离子,特别是那些可能干扰电化学反应的离子。任选地,在没有首先经受二氧化硅控制和锂离子隔离步骤的条件下可以将含氯化锂

的物流 30 直接提供给电化学反应,条件是含氯化锂的溶液基本上不含非锂离子,特别是可能干扰电化学反应的非锂离子。在某些实施方案中,在浓缩后的含氯化锂的溶液 30 中钠和 / 或钾离子的浓度小于约 5wt%,优选小于约 3wt%。如果全部存在的话,阳离子如铁、钙、镁等的总浓度优选小于约 0.001wt%,更优选小于约 0.005wt%,和甚至更优选小于约 0.00001wt%。较高的干扰离子浓度不会妨碍电化学电池的操作,但可能会降低电池部件的总寿命和 / 或反应的总效率。

[0024] 类似于上面提到的关于非锂干扰阳离子的存在,电化学电池 32 优选含有的非氯阴离子的总浓度小于约 5wt%,优选小于约 3wt%,和甚至更优选小于约 1wt%。

[0025] 电化学电池 32 的阴极可以为任何合适的材料,包括镍、催化的镍网、不锈钢、涂覆的不锈钢、低碳钢和类似物。其它示例性催化剂可以包括具有低氢过电位的混合的钌化合物、铂和其它类似的化合物。阴极的总面积可以基于反应器大小和所需产量进行调节。电化学电池 32 的阴极电解液原料可以为具有足够离子以负载电流的任何合适材料。虽然可以使用水,但在某些实施方案中,加入碳酸锂或氢氧化锂对于电池的操作可能是有益的。

[0026] 电化学电池 32 的阳极可以是任何合适的材料,如用氧化钌涂覆的钛网、用铂和碳涂覆的钛网或类似物。阳极优选为尺寸稳定的阳极,以允许降低功率消耗。尺寸稳定的钛阳极由于钛基质耐腐蚀而特别适合于氯环境。阳极的总面积可以基于反应器大小和所需产量进行调节。电化学电池 32 的阳极电解液可以为任何合适的材料,包括浓度为约 1wt% 到饱和、优选为 5-40wt%、更优选为约 10-35wt% 的氯化锂溶液。

[0027] 用于构造电化学电池 32 的材料可以是对氯、活化氯、含氧氯类物质、和可在盐水溶液中存在的其它溶解类物质在化学上耐受的任何材料。构造电化学电池 32 的示例性材料包括聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、HALAR(乙烯和三氟氯乙烯 (CTFE) 的交替共聚物)、和其它氟化或部分氟化物。

[0028] 电化学电池 32 的膜可以为阳离子选择性通过且阻止阴离子通过的任何合适的半渗透阳离子选择性膜。这种膜在现有技术中是已知的。一种示例性膜为 Nafion(E. I. DuPont de Nemours Co), 特别是 Nafion300、400 和 900/9000 系列的材料。其它合适的膜可以由 Flemion 供给,但可以使用任何合适的膜材料,只要所述材料在化学上对氯和氢氧化锂耐受即可。可以在被电解的阳极电解液和阴极电解液之间放置所述膜。

[0029] 在某些实施方案中,在将含氯化锂的溶液 30 或盐水提供给电化学电池 32 的步骤之前,所述方法可以任选包括一个或多个过滤或分离 - 纯化步骤。

[0030] 在电化学电池 32 的操作过程中,可以在约 1.5-5 伏的电压下施加约 500-10,000A/m² 的电流密度。优选施加约 2000-7000A/m² 的电流密度。

[0031] 电化学电池 32 可以在约 60-100°C 的温度下操作,优选为约 70-95°C,和更优选为约 90-95°C。电池 32 可以在大气压下操作,或稍微高于大气压。

[0032] 电化学电池 32 的操作在溶液中产生氢氧化锂,并且也放出副产物氯气和氢气,所需副产物可以通过管线 34 和 35 分别从电化学电池中脱离。

[0033] 电化学电池 32 的效率为至少约 60%,优选为至少约 70%,更优选为至少约 80%,更优选为至少约 90%,更优选为至少约 95%,和甚至更优选为至多约 99.9%。可以连续操作所述电解直到氢氧化锂的浓度达到约 17wt%,此时可以移除氢氧化锂溶液,并将其提供给碳酸化反应器。当氢氧化锂浓度大于约 17wt% 时,溶液中的氢氧化锂可能开始沉淀。也

可以在设计用来产生低浓度氢氧化锂溶液的条件下操作电化学电池 32, 所述低浓度氢氧化锂溶液可以循环回所述碳酸化反应器和来自所述碳酸化反应器。电化学电池 32 还可以包括用来向电池提供水、低浓度氢氧化锂、低浓度碳酸锂或它们组合的原料管线 (图中未示出)。

[0034] 将氢氧化锂溶液 36 从电化学电池 32 提供给碳酸化反应器 / 吸收器 38, 和例如以向上流动的方式与二氧化碳气 44 接触。碳酸化反应器 / 吸收器 38 可以包括一系列托盘或其它类似设施, 其设计用来允许氢氧化锂 36 提供给反应器的顶部和以向下流动的方式流过反应器, 从而与向上流动的二氧化碳气 44 接触, 而所述二氧化碳气可以在接近碳酸化反应器 / 吸收器 38 的底部处引入。在替代实施方案中, 碳酸化反应器 / 吸收器 38 可以包括设计用来促进液体和气体混合的各种混合设施。任选地, 碳酸化反应器 / 吸收器 38 可以为具有恒温加热的夹套式间歇反应器。所述反应产生碳酸锂固体。碳酸锂浆液的浓度优选为至少约 1.5wt% 的碳酸锂, 更优选为至少约 6wt% 的碳酸锂。可以捕集二氧化碳并通过管线 42 循环回碳酸化反应器 / 吸收器 38。

[0035] 在某些实施方案中, 通过氯化锂与碳酸钠在水中反应可以生产碳酸锂, 其中在搅拌的条件下将所述混合物加热, 优选加热至约 90-95°C 的温度。反应产生固体碳酸锂和氯化钠溶液, 其中通过过滤可以使氯化钠溶液与想要的碳酸锂固体分离。

[0036] 可以将碳酸锂溶液 40 提供给过滤设施 46, 与过滤设施 46 可操作以将含碳酸锂的浆液 40 分离为水物流 52 和固体碳酸锂产品 50, 其中所述水物流 52 可以任选再提供给所述过滤设施。过滤设施 46 可以包括例如一系列网或过滤器和供水 48。任选地, 可以通过管线 52 使水循环回所述方法。任选地, 可以通过离心分离或倾析稠化而从浆液中浓缩碳酸锂。在经过滤设施 46 从浆液中分离固体的过程中收集的水可以提供给电化学电池, 或者可以提供给地热井或储层。在某些实施方案中, 碳酸锂固体可以保留在带式过滤器上和提供给洗涤步骤, 其中应用热水、优选温度为约 90-95°C 的热水洗涤固体。在某些实施方案中, 通过过滤设施 46 收集的水溶液可以具有大于约 9 的 pH, 最有可能的 pH 为约 10-12。替代地, 可以向水溶液中加入足量的酸以达到约 5-8.5 的 pH, 和可以将酸化水提供给锂提取过程。替代地, 所述溶液可以在不经预先中和的情况下直接返回电解池的阴极侧。

[0037] 将固体碳酸锂 50 提供给干燥段 54, 所述干燥段可以任选包括加热设备以及为所述室提供氮气或其它惰性气体的管线。然后可以收集、包装干燥的碳酸锂产品 56, 并输送以进一步应用。

[0038] 下面参考附图 2, 其中提供了生产碳酸锂的替代实施方案。使氯化锂物流 30 与碳酸钠接触, 其中所述碳酸钠通过电化学生产氢氧化钠和随后将其碳酸化生产碳酸钠而制备。

[0039] 向如上所述的电化学电池 32 提供氯化钠物流 60。氯化钠物流 60 经受电解, 以产生氢氧化钠物流 62 及氯气和氢气 64。通过电解氯化钠生产氢氧化钠的反应条件在现有技术中是已知的。

[0040] 在某些实施方案中, 氯化钠的电解效率为至少约 70%, 替代地为至少约 80%, 替代地为至少约 90%, 或者替代地为至少约 95%。在某些实施方案中, 氢氧化钠溶液 62 以至少约 10wt% 的浓度生产, 更优选为至少约 30wt%, 和最优选为约 35wt%。

[0041] 氯气和氢气 64、65 可以燃烧, 并且用水洗涤以产生盐酸, 所述盐酸可以在本方法

内应用,或者替代地可以进行纯化、压缩和商业出售。

[0042] 将氢氧化锂物流 62 提供给碳酸化反应器/吸收器 38,在其中所述氢氧化钠物流例如以向上流动的方式与二氧化碳气 44 接触。碳酸化反应器/吸收器 38 可以包括一系列托盘,其设计用来允许氢氧化钠物流 62 提供给反应器的顶部和以向下流动的方式流过反应器,从而与向上流动的二氧化碳气 44 接触,而所述二氧化碳气可以在接近反应器的底部处引入,从而产生碳酸钠溶液或浆液 66。在替代实施方案中,碳酸化反应器/吸收器 38 可以包括设计用来促进液体和气体混合的各种混合设施。所述溶液的浓度优选为至少 15wt% 的碳酸钠,更优选为至少 25wt% 的碳酸钠。可以捕集二氧化碳并通过管线 42 循环回碳酸化反应器/吸收器 38。

[0043] 将碳酸钠溶液 66 提供给反应器 68,其中所述溶液与氯化锂溶液 30 接触以生产浆液 70,所述浆液包括碳酸锂和氯化钠溶液。在反应容器中使碳酸钠溶液 66 与氯化锂溶液 30 接触的步骤可以在温度大于约 60°C 下实施,优选为大于约 80°C,和甚至更优选为约 90-95°C。在某些实施方案中,反应容器 68 可以为搅拌釜反应器。替代地,反应容器 68 可以为标准的结晶器。在上述条件下碳酸钠溶液 66 与氯化锂溶液 30 的接触会造成碳酸锂作为沉积物生产,而氯化钠保留在水溶液中。

[0044] 将包含固体碳酸锂和含水氯化钠的浆液 70 提供给分离器 72,以产生碳酸锂产品物流 74 和氯化钠盐水溶液 76,其中所述分离器可以包括用来分离固体与液体的各种设施,例如包括离心机、澄清槽、过滤器、网和类似物。为了获得改进了的产品质量,可以通过用水(优选为热水)洗涤或通过类似的方法处理碳酸锂以脱除在碳酸锂沉积物的间隙中截留的钠、钾和/或氯离子。在某些实施方案中,分离器设施 72 可以为带式过滤器或转鼓,并且可以任选通过逆流洗涤系统进料用来脱除残余的氯化钠。分离器设施 72 还可以包括用于洗涤所分离的固体碳酸锂的进水口 73 和出口 76。分离器设施 72 还可以包括用于干燥和/或从固体碳酸锂中脱除水的各项设施,例如包括离心机、加热器、鼓风机、挤压机和类似物。分离器设施 72 可以包括用于脱除水的真空过滤器。在某些实施方案中,希望优化所述洗涤步骤,以最大化碳酸锂的纯度,同时减小洗涤应用的水量。氯化钠溶液 76 可以通过管线 77 循环回电化学电池 32 用于电解。碳酸锂产品 74 可以具有小于约 5wt% 的水分含量,优选为小于约 2wt%,和甚至更优选为小于约 0.5wt%。

[0045] 来自分离器设施 72 的盐水溶液 76 可以包含氯化钠和碳酸锂。取决于方法中和洗涤过程中应用的水量,氯化钠与碳酸锂的比通常为至少约 20:1,更优选为至少约 25:1,和甚至更优选为至少 30:1。在某些实施方案中,盐水溶液中氯化钠与碳酸锂的比可以为约 35:1。

[0046] 在某些实施方案中,可以用盐酸酸化盐水溶液 76(图中未示出)至小于约 4 的 pH,优选为约 3,并且循环回电化学电池 32。可以由电化学电池 32 提供盐酸。

[0047] 在附图 3 中提出的碳酸锂生产方法是有利的,因为所述方法排除或者几乎排除了废产品的生产。具体地,在某些实施方案中,循环没有应用的金属盐如氯化钠和二氧化碳,可以使总产率定量或者几乎定量。

[0048] 下面参考附图 3,其中提供了生产碳酸锂的另一个替代实施方案。所述方法是一个单步方法,其中生产碳酸钠并与回收的氯化锂反应,但可能需要附加的输入并产生废氯化锂物流,所述废氯化锂物流可能包含少量夹带在其中的碳酸锂。

[0049] 按如上所述和按附图 2 所示提供氢氧化钠溶液。向电化学电池 32 提供氯化钠物流 60。氯化钠物流 60 经受电解,以产生氢氧化钠物流 62 以及氯气和氢气 64、65。

[0050] 将氢氧化钠物流 62 提供给混合器 80,其中氢氧化钠物流与氯化锂物流 30 组合和混合。氢氧化钠物流 62 和氯化锂物流 30 的混合可以通过已知方法例如通过搅拌器或混合器、应用超声波或类似方法进行。混合器 80 生产混合物流 82,其包含在水溶液中的氢氧化钠和氯化锂。在某些实施方案中,可能优选的是氯化锂物流 30 的浓度为至少约 20wt%,更优选为至少约 28wt%,和甚至更优选为至少约 42wt%。类似地,在某些实施方案中,可能优选的是氢氧化钠物流 62 的浓度为至少约 15wt%,更优选为至少约 25wt%,和甚至更优选为至少约 35wt%。

[0051] 将混合物流 82 提供给可以包括一系列托盘的碳酸化反应器/吸收器 84,所述托盘设计用来允许包含氯化锂和氢氧化钠的混合物流提供给反应器的顶部和以向下流动的方式流过反应器,从而允许所述混合物流与向上流动的二氧化碳气 44 充分接触,而所述二氧化碳气可以在接近反应器的底部处通过管线 22 引入,从而产生碳酸锂浆液 90。碳酸化反应器/吸收器 84 优选保持为约 90-100°C 的温度。在替代实施方案中,反应器 84 可以包括设计用来促进液体和气体混合的各种混合设施。碳酸锂的浓度优选为至少 15wt%、更优选为至少 25wt% 的碳酸锂。可以通过管线 42 将二氧化碳循环回碳酸化反应器 84。

[0052] 可以将碳酸锂溶液 90 提供给分离容器 92,其中通过管线 94 产生固体碳酸锂。包含氯化钠和可能的少量碳酸锂的溶液作为物流 96 生产。

[0053] 将包含固体碳酸锂和含水氯化钠的碳酸钠溶液 90 提供给分离器设施 92,其中所述分离器可以包括用来分离固体与液体的各种设施,例如包括离心机、澄清槽、过滤器、网和类似物。分离器设施 92 还可以包括用于洗涤所分离的固体碳酸锂的进水口 93 和出口(图中未示出)。分离器设施 92 还可以包括用于干燥和/或从固体碳酸锂中脱除水的各项设施,例如包括离心机、加热器、鼓风机、挤压机和类似物。通过管线 94 收集固体碳酸钠产品。任选地,可以通过管线 97 将部分氯化钠物流 96 循环回电化学电池 32。任选地,可以将所述氯化钠溶液循环回锂提取介质的洗涤步骤。在某些实施方案中,过程需要的氯化钠可以通过从地热、Smackover 或其它盐水中选择性结晶氯化钠而产生。

[0054] 在某些实施方案中,所述方法可以包括中和在氯化钠溶液中包含的任何碳酸锂的设施,例如通过加入有效量的盐酸或类似酸中和所述溶液。在碳酸锂可被有效脱除的实施方案中,可以将溶液循环回电化学电池,但在其中包括的任何碳酸锂均可以造成电化学电池性能问题。

[0055] 实施例

[0056] 实施例 1

[0057] 氢氧化钠的碳酸化

[0058] 应用带有加热系统的 3 升夹套反应器(由 Syrris Reactor Systems, UK 制造)实施氢氧化钠的碳酸化。所述反应在约 95°C 的温度下应用 1 升 9.5M 的氢氧化钠溶液(27.5% 固体)实施。二氧化碳以 3L/min 的速率提供约 1 小时(总共约 8 摩尔、大约 1.7 摩尔当量)以确保氢氧化钠完全转化。在氢氧化钠溶液碳酸化结束时,得到碳酸钠的透明溶液,在该点处终止碳酸化反应,和持续加热碳酸钠溶液几分钟。在与氯化锂溶液(在 1000mL 中的 404g 氯化锂)反应之前,向所述透明溶液中加入碳酸锂晶种。试验的产率为 95%。对于其

它类似的反应,产率取决于试验条件而变化,并且有时至多约 100%。洗涤前,分离的碳酸锂的纯度为约 96.6%。

[0059] 在第一次洗涤产品物流之前,碳酸锂含有如下杂质:Na(71mg/kg)、Ca(2.8mg/kg)、Mg(2.1mg/kg)、Fe(0.3mg/kg)、Ba(0.1mg/kg)、Mn(0.08mg/kg)和Sr(0.03mg/kg),纯度为约 78.4%。用约 2-3 体积当量的水洗涤后,所述钠浓度降低为不可检测的水平,和所述碳酸锂含有如下杂质:Mg(5.9mg/kg)、Ca(2.9mg/kg)、Ba(0.4mg/kg)、Fe(0.4mg/kg)、Mn(0.07mg/kg)和Sr(0.07mg/kg),纯度大于 99%。

[0060] 洗涤条件影响碳酸锂产品中夹带的碳酸钠/氯化钠的量。

[0061] 实施例 2

[0062] 电解法将纯化后的浓缩的 LiCl 溶液转化为浓缩的 LiOH 溶液,用于随后转化为碳酸氢锂。由于氢氧根穿过膜的反向迁移,决定电化学电池效率的限制因素为阴极电解液中氢氧化锂的浓度。因此,设计实验方案以在四个不同的氢氧根浓度下操作电化学电池,从而确定氢氧化锂浓度的影响并确定可能制备的最大浓度。设计实验以作为氢氧根浓度的函数测量透析方法的电流效率和能量利用。在电化学电池内,在施加场的情况下 Li⁺离子从阳极电解液迁移至阴极电解液,而所存在的水在阴极电解为 H₂和 OH⁻。理论上,在外电路中输送的每个电子对应于阴极电解液中一个 LiOH 分子的增加,导致 LiOH 的浓度随时间增加。该方法中的主要无效率即 OH⁻从阴极电解液反向迁移至阳极电解液取决于阴极电解液的 OH⁻浓度。因此,在通过以已知流量加入水来使阴极电解液的 OH⁻浓度保持恒定的目的下实施这里报告的实验。通过比较加入水的实际流量与理论加入流量测量反应效率。

[0063] 实施例 3:由氯化锂电解生产氢氧化锂。

[0064] 试验设备。

[0065] 所述电解系统由具有阳极电解液和阴极电解液流动系统的电解池组成。LiCl 溶液的电解应用由 ICI 制造的 FM01 电解池(在氯碱工业中商业应用的 FM 21 电解池的比例模型)实施。电解池包括灯笼叶片式电极(阳极:氧化钌涂覆的钛;和阴极:镍)和 Nafion[®] 982 膜。每个电极的活性表面面积为约 64cm²(4×16cm),和电池间隔(阳极到阴极的测量距离)为约 12-13mm。FM01 电解池用与 16cm 方向平行的流向操作(正如打算操作的那样,与 4cm 尺寸平行的流向比较),因为这改进了对从电极排出的氯气和氢气的控制。另外,虽然阳极电解液和阴极电解液流通常从电池的相对侧进料,但在本试验中,阳极电解液和阴极电解液从电化学电池的相同侧进料。

[0066] 阳极电解液流动系统包括进料罐、泵、脱气罐、氯洗涤器和收集罐。将浓度为约 21wt%的氯化锂溶液放入阳极电解液进料罐并加热至约 90℃。将经过加热的溶液按单次流通模式以约 20cm³/min 的流量(对应于约 0.13cm/s 的表面速度)泵送入电池的阳极室。流出电池时,氯化锂溶液和夹带的氯气(在阳极产生)流过配备有氯洗涤器的脱气罐以脱除氯。然后将所述氯化锂溶液泵送入收集罐用来贮存。

[0067] 阴极电解液流动系统包括进料罐、泵和水进料系统。将氢氧化锂放入进料罐中并加热至约 95℃,并且按再循环模式以约 50mL/min 的流量(相当于 0.33cm/s 的表面流速)进料至电化学电池的阴极室中。应用蠕动泵连续向系统中加入水,以保持恒定的氢氧化锂浓度。通过水罐的重量损失来监测加入流量。氮气鼓泡通过阴极电解液循环罐以减少氢氧化锂与空气中的二氧化碳反应。

[0068] 表 1 总结了试验中用于确定阴极电解液浓度效果的试验条件。

[0069] 表 1: 电解实验的实验参数。

[0070]

参数	数值
电流密度	3000A/m ²
电极面积	64cm ²
阳极电解液体积	60cm ³
阴极电解液体积	60cm ³
LiCl 入口温度	21wt%
LiCl 入口 pH	0.5-0.7
温度	90°C
操作时间	2-3 小时
阳极电解液 (LiCl) 流速	0.13cm/s
阴极电解液 (LiOH) 流速	0.33cm/s

[0071] 在电化学电池操作过程中,在阴极电解液入口和出口以及阳极电解液出口每隔 30 分钟收集一次样品。应用手持万用表在电池终端处监测电池电压。应用入口和出口的阴极电解液氢氧根浓度差和电池电压来计算电池的效率 and 能量消耗。

[0072] 结果

[0073] 阴极电解液浓度的结果在表 2 中总结并在图 4-7 中给出。附图 4 证实了在不实时测量氢氧根浓度的条件下只基于调节水的加入流量来保持恒定 LiOH 浓度的难度,这是因为水可能通过各种机理消耗或添加至阴极电解液中,包括电解、蒸发和与 Li⁺阳离子一起迁移穿过膜。总之,数据表明 LiOH 的起始浓度越高,通过加入水保持浓度恒定的任务越难实现。

[0074] 对于所有试验运行来说,所述电池电压均保持为约 4.3-4.4V。附图 5 表明电池电压相对独立于氢氧根浓度,这意味着能量消耗很大程度上决定于电极和膜反应的电效率。在本实验中应用的 FM01 电解池的电池间隔 (12-13mm) 与商业电池中通常应用的电池间隔 (2-3mm) 相比是很大的,因此预期商业电池具有比这里测量的值更低的电池电压。

[0075] 附图 6 表明电流效率随氢氧化锂浓度增加而降低。不希望被任何一个理论所局限,相信这种电流效率降低可能是由于当氢氧化锂浓度增加时,氢氧根阴离子从阴极电解液至阳极电解液反向迁移穿过膜增加。正如图 7 所示,这也造成能量消耗增加,因为所有实验均在相同的电流密度下实施,和电池电压基本上保持恒定。实验表明在电化学电池中氢氧化锂的优选浓度可能为约 1-2M。

[0076] 表 2 总结了试验结果。正如图所示,当氢氧化锂浓度降低时,氢氧化锂的生产效率增加,氢氧化锂溶液的浓度为约 1M(2.4wt%) 时,效率至多约 80-88%。电池电压相对独立于氢氧化锂的浓度,因此效率也决定能量需求,在浓度为约 1M 下,产生 1kg 氢氧化锂能量需求降低至约 5kWh。较低氢氧化锂起始浓度时,氢氧化锂的生产速率最大。

[0077] 表 2. 结果的概述。

[0078]

试验序号	LiOH 浓度 (起始)	LiOH 浓度 (最终)	电池电压	加入的水	效率	生产速率*	能量
	M	M	V	g/min	%	kg LiOH /m ² /hr	kWh/kg LiOH
1	2.57	3.28	4.37	0.5	35	0.94	15
2	1.62	1.88	4.45	5	65	1.74	8
3	0.94	0.92	4.28	11	80	2.14	5
4	0.69	0.89	4.33	10	88	2.36	5.3

[0079] * 计算值 (生产速率 = 2.68kg LiOH/m²/hr × 效率)。

[0080] 实施例 4 :碳酸化。

[0081] 化学反应器。应用具有感应 pH、温度、反应剂加入和样品提取的控制的 3L Syrris 自动间歇式反应器系统 (Syrris Ltd 27Jarman Way, UK) 使氢氧化锂碳酸化。上面详细的电解研究表明氯化锂的电解可以产生至多 1M 或 2.4wt% 的氢氧化锂溶液。确实,已经发现这种浓度对于实施碳酸化研究来说是理想的,在我们的实验条件下没有堵塞问题发生。

[0082] 碳酸化反应动力学。在反应进行过程中,通过监测溶液的 pH 和金属离子浓度 (应用原子吸收) 确定氢氧化锂的碳酸化反应动力学。在 2000mL 水中溶解约 84.0g 氢氧化锂一水化物,以制备浓度为约 1M (约 2.4wt%) 的溶液。应用 30:70 的水 - 乙二醇混合物加热反应器夹套,和使氢氧化锂溶液的温度保持为约 95°C。在碳酸化过程中用机械搅拌器在 250RPM 下持续搅拌所述溶液。碳酸气管保持在碱溶液中至少 6cm 的深度处,开始充气,和应用流量计 (Matheson Tri-Gas, USA) 连续监测气体流量。在碳酸化进行过程中,溶液的 pH 稍微增加,和通过溶液 pH 的急剧降低确定反应完成,随后停止二氧化碳流入反应器。pH 的降低与碳酸氢锂的形成一致,碳酸氢锂在高温下是不稳定的。因此,继续加热 / 搅拌所述溶液,以分解碳酸氢锂形成碳酸锂。碳酸氢锂的分解造成 pH 增加,pH 随时间逐渐稳定。在反应过程中监测锂离子浓度,并且表明溶液过度碳酸化可能导致碳酸氢盐的形成。

[0083] 在碳酸化的过程中,向氢氧化锂溶液中加入稍微摩尔过量的二氧化碳,以补偿二氧化碳在氢氧化锂溶液中的较差混合。在碳酸化反应完成后,对所述溶液热过滤,这是因为在高温下碳酸锂在水中的溶解度降低。过滤后的固体首先在约 60°C 下干燥约 18 小时,然后在约 120°C 下干燥约 24 小时,从而确保可能在固体中存在的任何剩余的碳酸氢锂转化为碳酸锂。在稍微不同的试验条件下,和利用和不用碳酸锂晶种的条件下,用 1 摩尔氢氧化锂溶液重复碳酸化反应多次。结果在下表 3 中给出。用碳酸锂晶体作为氢氧化锂溶液晶种可提高产率。在较高的二氧化碳流量 (例如 3L/min 和更大) 下,所述碳酸化反应的产率仍然很

高。正如表 3 中所示，虽然所添加的二氧化碳的总量在约 1.25-2.5 摩尔（即约 0.625-1.25 摩尔当量）之间变化，但二氧化碳的进料保持为约 2L/min。表 3 中的实验 1 包括向碳酸化容器中加入氮气。表 3 中的实验 3-5 包括加入约 0.6-1.2wt% 的氢氧化锂晶种。所述结果表明增加反应速率可以允许减小反应器尺寸，以及减小与之相关的总成本。

[0084] 表 3 :2.4wt% 的 LiOH 溶液的碳酸化反应†

[0085]

实验	反应条件	碳酸化总产率 (%) [#]	回收的碳酸锂固体 (%)
1	CO ₂ (2LPM, 2.5 摩尔) + N ₂ (3.7 LPM)	100.0%	57%*
2	CO ₂ (2LPM, 1.9 摩尔)	93%	73.0%
3	CO ₂ (2LPM, 1.5 摩尔) + 1.2% Li ₂ CO ₃ 晶种	99%	82%
4	CO ₂ (2LPM, 1.25 摩尔) + 0.6% Li ₂ CO ₃ 晶种	93%	78%
5	CO ₂ (3LPM, 1.3 摩尔) + 1.2% Li ₂ CO ₃ 晶种	96%	82%

[0086] † 通过在 2L 水中混合 84g 氢氧化锂 (LiOH · H₂O) 而制备。

[0087] # 总收率包括在溶液中溶解和在反应器壁内沉积的碳酸锂 / 碳酸氢锂的量。

[0088] * 过量碳酸化和在不将 LiHCO₃ 转化回 Li₂CO₃ 的条件下过滤。

[0089] 这里所描述的方法适合于由具有低和高锂浓度的盐水或溶液中回收锂，另外所述盐水或溶液还包含明显浓度的其它离子，包括多价离子。

[0090] 正如现有技术中所理解的，不是所有的设备或装置均在图中给出。例如，本领域的熟练技术人员将会认识到可以在本方法中使用各种贮罐和 / 或泵。

[0091] 如果上下文中没有明确指出，则单数形式包括复数。

[0092] 任选或任选地指随后描述的事件或情况可能发生也可能不发生。而所述描述包括事件或情况发生时的情形和不发生时的情形。

[0093] 范围在这里可以表示为从大约一个特定值和 / 或至大约另一个特定值。当表达这样一个范围时，应理解的是另一个实施方案为从一个特定值和 / 或至另一个特定值，以及所述范围内的所有组合。

[0094] 在本申请中，参考了专利和出版物，这些参考文献的全部公开内容在本申请中作为参考引入，目的是更全面地描述本发明所属现有技术状态，除非这些参考文献与这里所描述的内容有矛盾。

[0095] 正如这里所应用的，相对于数值范围引用术语“约”和“大约”应该解释为包括所述范围的上限和下限。

[0096] 虽然已经详细描述了本发明，但应该理解的是在不偏离本发明原则和范围的条件之下可以对其进行各种变化、替代和更改。因此，本发明的范围应该由下列权利要求和它们适当的合法等价物来确定。

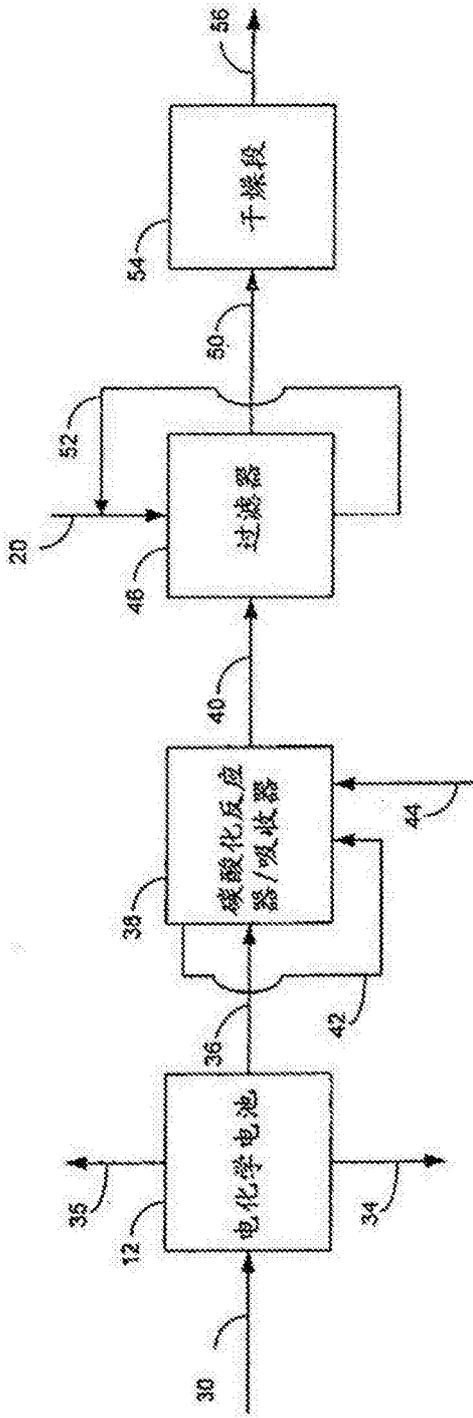


图 1

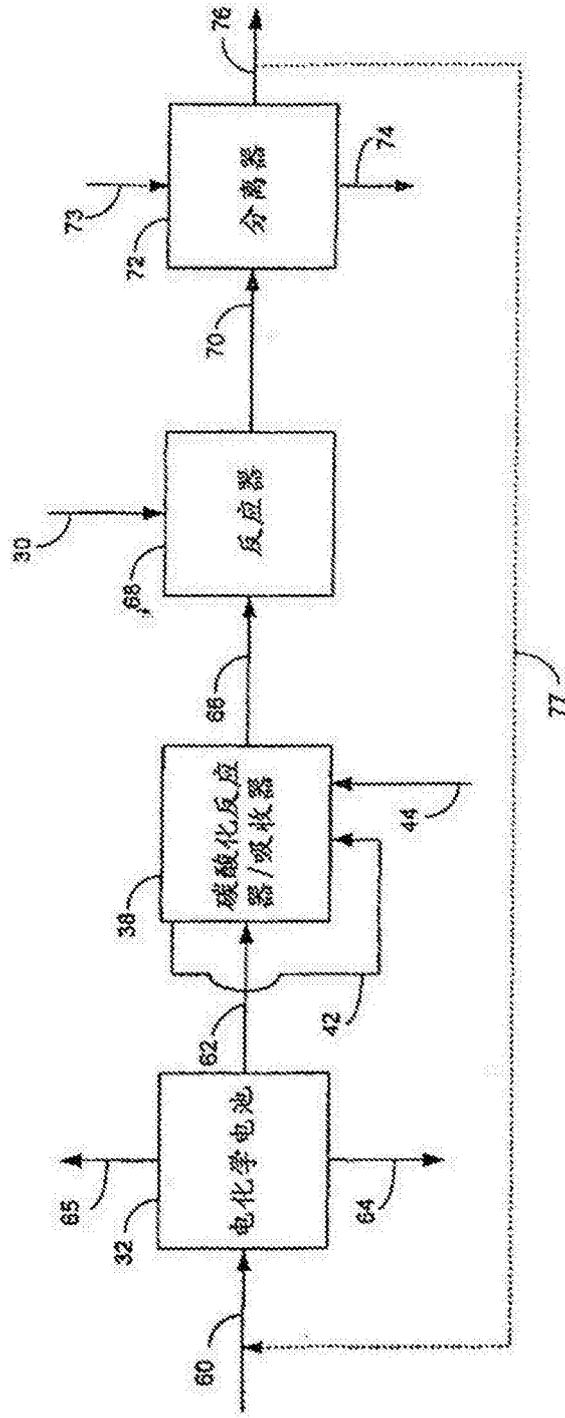


图 2

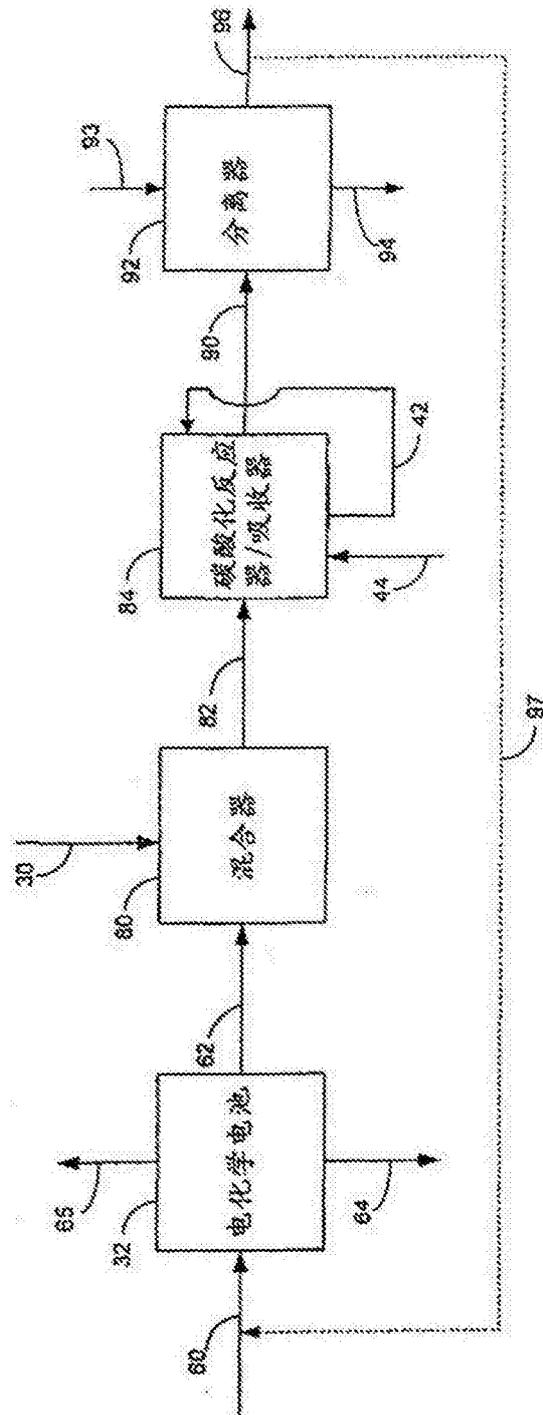


图 3

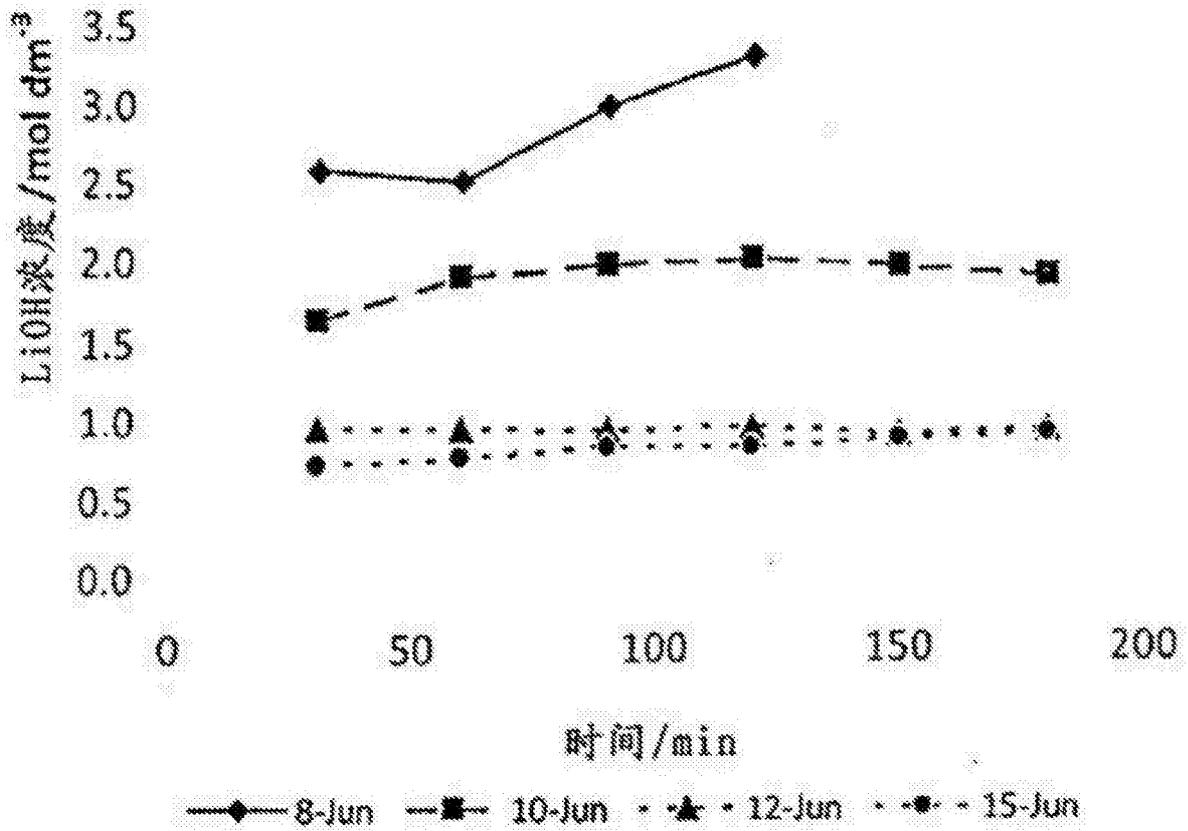


图 4

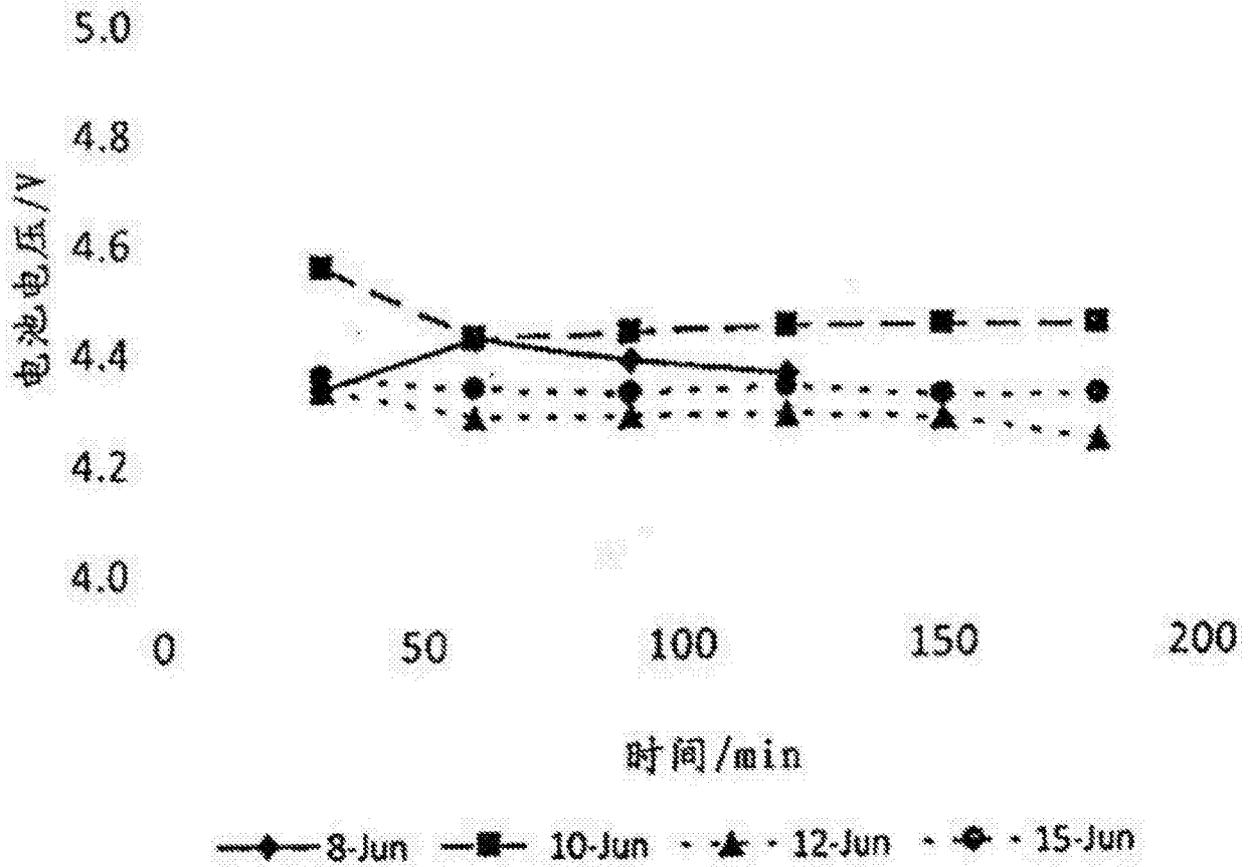


图 5

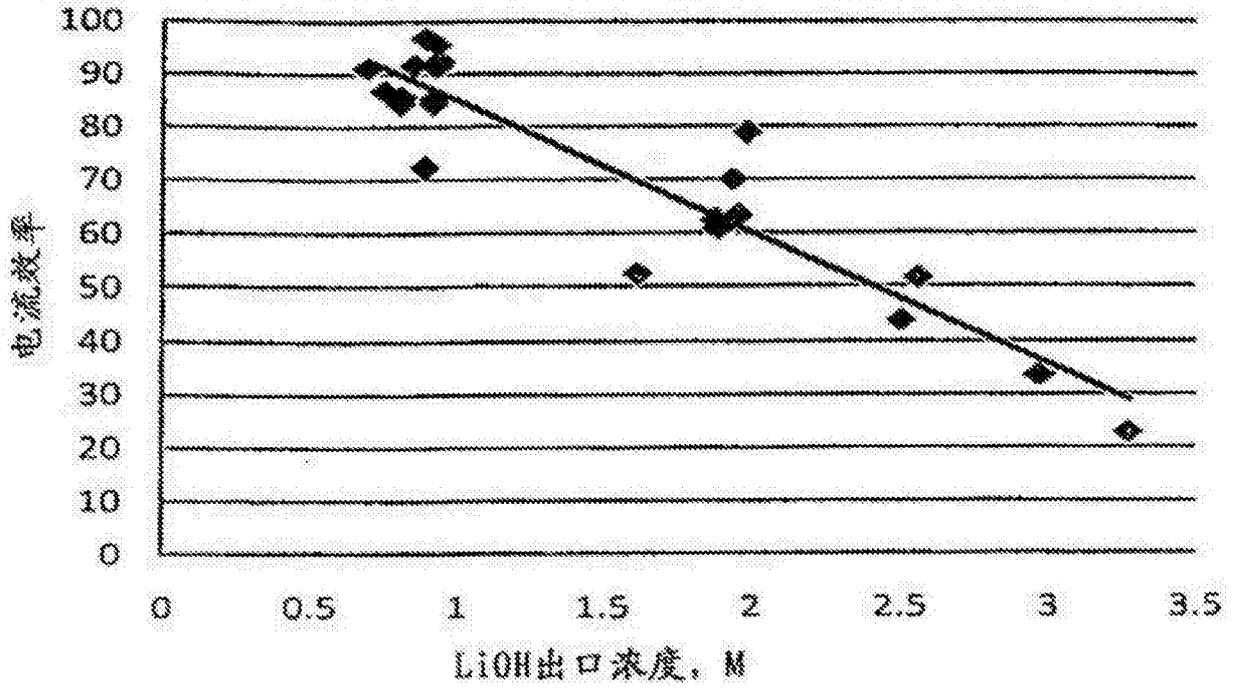


图 6

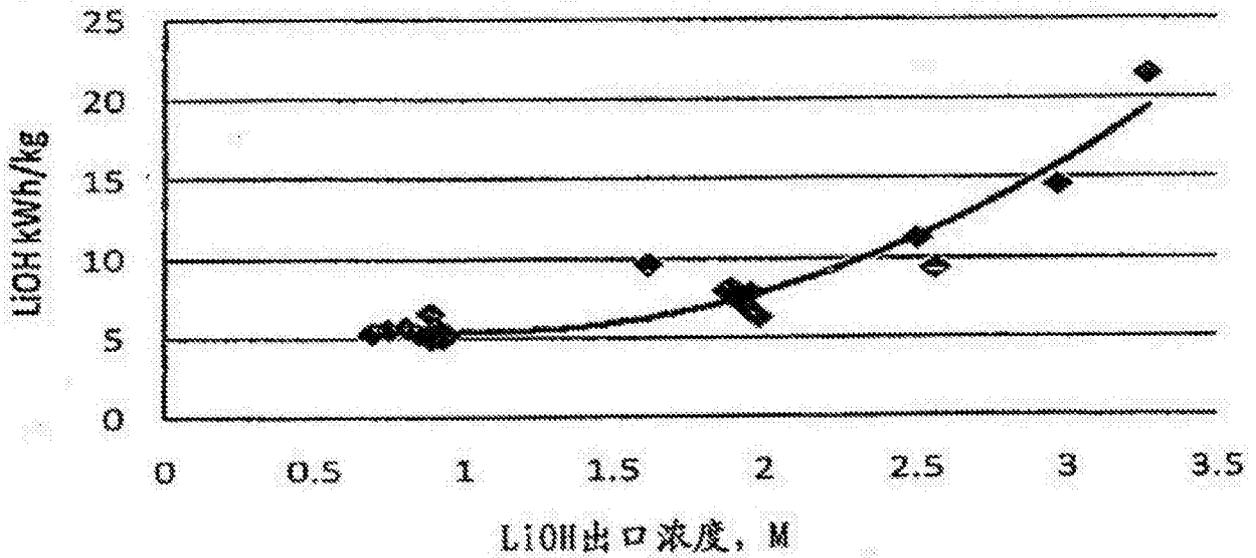


图 7