



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112673119 A

(43) 申请公布日 2021.04.16

(21) 申请号 201980059110.6

(22) 申请日 2019.08.17

(30) 优先权数据

2018903034 2018.08.17 AU

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.03.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2019/000098 2019.08.17

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2020/033987 EN 2020.02.20

(71) 申请人 利特科技工业有限公司

地址 澳大利亚新南威尔士州皮拉玛路26-32号98套房琼斯湾码头

(72) 发明人 亚当·布伦 斯科特·伊斯特伍德

(74) 专利代理机构 无锡市汇诚永信专利代理事务所(普通合伙) 32260

代理人 张静汝

(51) Int.Cl.

C22B 26/12 (2006.01)

B01D 61/44 (2006.01)

C25B 9/19 (2021.01)

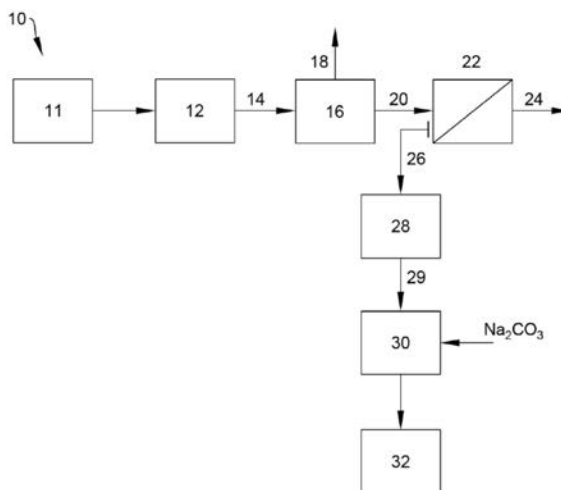
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种改进的锂加工方法

(57) 摘要

一种改进的加工锂冶金溶液的方法,其中包括以下步骤:i.含镁的锂浸出溶液经过一个电化学除镁步骤,形成贫镁的锂浸出溶液;ii.步骤i)获得的贫镁的锂浸出溶液经过下游浓缩和回收工艺处理;其中,电化学除镁步骤在一个三腔电渗析构造中进行,产生氢氧化镁沉淀和一个分离的盐酸流,它们是可回收的副产物。



1. 一种改进的加工锂冶金溶液的方法, 其中包括以下步骤:

i. 含镁的锂浸出溶液经过一个电化学除镁步骤, 形成贫镁的锂浸出溶液;

ii. 步骤i) 获得的贫镁的锂浸出溶液经过下游浓缩和回收工艺处理其中, 电化学除镁步骤在一个三腔电化学构造中进行, 此构造包括一个阴极室, 一个中心室, 中心室有一个阴离子交换膜, 形成阴极室和中心室之间的一个边界, 有一个阳离子交换膜, 形成阳极室和中心室之间的一个边界, 此步骤产生氢氧化镁沉淀和一个分离的盐酸流, 它们是可回收的副产物。

2. 一种改进的加工锂冶金溶液的方法, 其中包括以下步骤:

i. 含镁的锂浸出溶液经过一个电化学除镁步骤, 形成贫镁的锂浸出溶液;

ii. 步骤i) 获得的贫镁的锂浸出溶液经过下游浓缩和回收工艺处理其中, 电化学除镁步骤在一个三腔电渗析构造中进行, 此构造包括一个阴极室, 一个中心室, 中心室有一个阴离子交换膜, 形成阴极室和中心室之间的一个边界, 还有一个阳离子交换膜, 形成阳极室和中心室之间的一个边界, 此步骤产生氢氧化镁沉淀和一个分离的盐酸流, 它们是可回收的副产物。

3. 一种改进的加工锂冶金溶液的方法, 其中包括以下步骤:

i. 含镁的锂浸出溶液经过一个电化学除镁步骤, 形成贫镁的锂浸出溶液;

ii. 步骤i) 获得的贫镁的锂浸出溶液经过下游浓缩和回收工艺处理;

其中, 电化学除镁步骤在一个单级三腔电渗析构造中进行, 此构造包括一个阴极室, 一个中心室, 中心室有一个阴离子交换膜, 形成阴极室和中心室之间的一个边界, 还有一个阳离子交换膜, 形成阳极室和中心室之间的一个边界, 此步骤产生氢氧化镁沉淀和一个分离的盐酸流, 它们是可回收的副产物。

4. 一种改进的处理锂浸出溶液的方法, 其中包括:

i. 含镁的锂浸出溶液经过一个电化学除镁步骤, 形成贫镁的锂浸出溶液;

ii. 步骤i) 获得的贫镁的锂浸出溶液经过一个抛光步骤, 产生处理过的浸出母液(PLS); 以及

iii. 处理过的浸出母液经过常规浓缩和回收步骤, 以碳酸锂的形式回收锂;

其中, 除去镁的步骤还包括:

将步骤i) 获得的锂浸出溶液引入包含阴极的电化学电解池的阴极室;

将硫酸电解质溶液引入包含阳极的阳极室中;

阳极室与阴极室用中心室分开, 形成一个三腔电解池, 有一个阴离子交换膜, 形成阴极室和中心室之间的一个边界, 有一个阳离子交换膜, 形成阳极室和中心室之间的一个边界;

将稀盐酸溶液引入中心室;

在阳极和阴极之间施加电流, 促进阳极产生的氢离子通过阳离子交换膜迁移到中心室, 促进阴极室产生的氯离子通过阴离子交换膜迁移到中心室, 从而形成盐酸;

镁以氢氧化镁的形式沉淀在阴极室中, 产生贫镁的锂溶液。

5. 一种改进的从锂浸出溶液中回收锂的方法, 其中包括:

i. 包含镁的锂浸出溶液经过一个电化学除镁步骤, 形成贫镁的锂浸出溶液、氢氧化镁沉淀和一个分离的盐酸流;

ii. 氢氧化镁经过一个固/液分离步骤从贫镁的锂浸出溶液中分离;

iii. 步骤ii) 分离出的贫镁的锂浸出溶液经过一个抛光步骤, 产生处理过的浸出母液(PLS);

iv. 处理过的浸出母液经过常规浓缩和回收步骤, 以碳酸锂的形式回收锂;

其中, 除去镁的步骤还包括:

将步骤i) 获得的锂浸出溶液引入一个三腔电化学电解池, 该三腔电化学电解池包括一个阴极室、一个阳极室和一个位于其间的中心室, 有一个阴离子交换膜, 形成阴极室和中心室之间的一个边界, 有一个阳离子交换膜, 形成阳极室和中心室的一个边界;

将步骤i) 获得的锂浸出溶液送到包含阴极的阴极室;

将硫酸电解质溶液引入包含阳极的阳极室中;

将盐酸溶液引入中心室中;

在阳极和阴极之间施加电流, 促进阳极产生的氢离子通过阳离子交换膜迁移到中心室, 促进阴极室产生的氯离子通过阴离子交换膜迁移到中心室, 从而形成盐酸;

镁以氢氧化镁的形式沉淀在阴极室中, 产生贫镁的锂溶液。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法, 其特征在于所述方法适用于加工锂冶金溶液, 可作为独立的电解池。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法, 其特征在于所述方法适用于加工锂冶金溶液, 可纳入串联连续流处理操作。

8. 根据权利要求4或5所述的方法, 其特征在于所述方法适用于从锂浸出溶液中回收锂, 可作为独立的电解池。

9. 根据权利要求4或5所述的方法, 其特征在于所述方法适用于从锂浸出溶液中回收锂, 可纳入串联连续流处理操作。

一种改进的锂加工方法

技术领域

[0002] 本发明涉及经改进的加工锂冶金溶液的方法。更具体一点,本发明涉及从锂冶金溶液中除去杂质的加工过程。

背景技术

[0003] 下面讨论背景技术的目的仅是促进对本发明的理解。讨论的内容并不代表认可或承认提及的任何材料相对于本申请的优先权日属于或曾经属于公知常识的一部分。

[0004] 在所有锂工艺流程中,一个关键的工艺步骤是从锂盐水中除去镁,从而回收到纯度令人满意的锂。一般情况下,会使用纯碱从伟晶岩中经过硬岩处理沉淀出与锂一起溶解的镁和钙,在此过程中会尽量减少锂的损失。

[0005] 通常在南美洲发现的盐水中,传统工艺依赖于经过长时间的蒸发通过饱和和作用使钙和镁析出。这种方法的结果通常是锂的损失量达到50%。通过利用蒸发获得钙和镁的结晶盐,这样纯碱的使用量降至最低。在硬岩和盐水中,回收锂之前都必须要先除去镁。

[0006] 盐水与硬岩处理有一个共同的特殊的特点,那就是需要添加试剂以除去镁,因为氯化钙和氯化镁都高度可溶。用于沉淀镁的石灰和碳酸钠都会导致高昂的硬岩处理成本。石灰是一种混合物,含有多种杂质,因此使用石灰除去镁会产生没有残留价值的尾矿物。

[0007] 盐水回路的劣势非常明显,可量化算出。利用太阳能蒸发需要使用非常大的蒸发盘,这会导致高昂的投资成本。纯化溶液的结果是锂会因结晶而损失高达50%,并且纯化溶液与“抛光”需要用到其它化学品且还会产生没有可观价值的固体废物。

[0008] 在目前的处理工艺中,镁是一种废物产物,而且因与锂分离的过程还会增加大量费用。

[0009] 目前尚没有令人满意的工艺从冶金溶液中分离镁,从而产生纯度足够的经济的镁和金属流。

[0010] 本发明旨在克服,或至少改善,当前上述技术的一个或多个缺陷,或给消费者提供一种有用的经济的选择。

[0011] 本文中引用的每个文件、参考文献、专利申请或专利通过引用将全文明确地纳入本文,即意味着读者在阅读和考量时应将其当作本文的一部分。本文中引用的文件、参考文献、专利申请或专利并未在本文中有所重复,仅是为了行文简洁。

[0012] 在整个说明书中,除非上下文另有要求,否则对术语“盐水”的理解应包括盐、海水和含有盐的冶金溶液。

[0013] 在整个说明书中,引用冶金溶液时将被认为适用于希望从金属原料中,包括但不限于矿石、硬岩、盐水或浆料,回收的任何金属。

[0014] 引用金属时将被认为包括任何金属,包括但不限于锂。

[0015] 在整个说明书中,除非上下文另有要求,否则对用词“包括”或“包含”的理解应暗示为包括陈述的组成元素或组成元素的组,但不排除任何其它组成元素或组成元素的组。

发明内容

[0016] 根据本发明一个方面,提供了一种经改进的锂冶金溶液加工方法,其中包括以下步骤:

i) 含镁的锂浸出溶液经过一个电化学除镁步骤,形成贫镁的锂浸出溶液;

ii) 步骤i)获得的贫镁的锂浸出溶液经过下游浓缩和回收工艺处理其中,电化学除镁步骤在一个三腔电化学构造中进行,产生氢氧化镁沉淀和一个分离的盐酸流,它们是可回收的副产物。

[0017] 根据本发明的一个方面,提供了一种改进的加工锂冶金溶液的方法,其中包括以下步骤:

i) 含镁的锂浸出溶液经过一个电化学除镁步骤,形成贫镁的锂浸出溶液;

ii) 步骤i)获得的贫镁的锂浸出溶液经过下游浓缩和回收工艺处理;

其中,电化学除镁步骤在一个三腔电渗析构造中进行,产生氢氧化镁沉淀和一个分离的盐酸流,它们是可回收的副产物。

[0018] 根据本发明的一个方面,提供了一种改进的加工锂冶金溶液的方法,其中包括以下步骤:

i) 含镁的锂浸出溶液经过一个电化学除镁步骤,形成贫镁的锂浸出溶液;

ii) 步骤i)获得的贫镁的锂浸出溶液经过下游浓缩和回收工艺处理

其中,电化学除镁步骤在一个三腔电渗析构造中进行,产生氢氧化镁沉淀和一个分离的盐酸流,它们是可回收的副产物。

[0019] 根据本发明的另一个方面,提供了一种改进的处理锂浸出溶液的方法,其中包括以下内容:

i) 含镁的锂浸出溶液经过一个电化学除镁步骤,形成贫镁的锂浸出溶液;

ii) 步骤i)获得的贫镁的锂浸出溶液经过一个抛光步骤,产生处理过的浸出母液(PLS);以及

iii) 处理过的浸出母液经过常规浓缩和回收步骤,以碳酸锂的形式回收锂;

其中,除去镁的步骤还包括:

将步骤i)获得的锂浸出溶液引入包含阴极的电化学电解池的阴极室;

将硫酸电解质溶液引入包含阳极的阳极室中;

阳极室与阴极室用中心室分开,形成一个三腔电解池,有一个阴离子交换膜,形成阴极室和中心室之间的一个边界,有一个阳离子交换膜,形成阳极室和中心室之间的一个边界;

将稀盐酸溶液引入中心室;

在阳极和阴极之间施加电流,促进阳极产生的氢离子通过阳离子交换膜迁移到中心室,促进阴极室产生的氯离子通过阴离子交换膜迁移到中心室,从而形成盐酸;

镁以氢氧化镁的形式沉淀在阴极室中,产生贫镁的锂溶液。

[0020] 根据本发明的又一个方面,提供了一种改进的从锂浸出溶液中回收锂的方法,其中包括:

i) 包含镁的锂浸出溶液经过一个电化学除镁步骤,形成贫镁的锂浸出溶液、氢氧化镁沉淀和一个分离的盐酸流;

ii) 氢氧化镁经过一个固/液分离步骤从贫镁的锂浸出溶液中分离;

iii) 步骤i) 获得的贫镁的锂浸出溶液经过一个抛光步骤, 产生处理过的浸出母液 (PLS);

iv) 处理过的浸出母液经过常规浓缩和回收步骤, 以碳酸锂的形式回收锂;

其中, 除去镁的步骤还包括:

将步骤i) 获得的锂浸出溶液引入一个三腔电化学电解池, 该三腔电化学电解池包括一个阴极室、一个阳极室和一个位于其间的中心室, 有一个阴离子交换膜, 形成阴极室和中心室之间的一个边界, 有一个阳离子交换膜, 形成阳极室和中心室的一个边界;

将步骤i) 获得的锂浸出溶液送到包含阴极的阴极室;

将硫酸电解质溶液引入包含阳极的阳极室中;

将盐酸溶液引入中心室中;

在阳极和阴极之间施加电流, 促进阳极产生的氢离子通过阳离子交换膜迁移到中心室, 促进阴极室产生的氯离子通过阴离子交换膜迁移到中心室, 从而形成盐酸;

镁以氢氧化镁的形式沉淀在阴极室中, 产生贫镁的锂溶液。

[0021] 在本发明的优选实施例中, 该方法适用于加工锂冶金溶液或锂浸出溶液, 作为一个独立的电解池。

[0022] 在本发明的优选实施例中, 该方法适用于加工锂冶金溶液或锂浸出溶液, 纳入串联连续流处理操作中。

附图的简要说明

[0023] 在以下几个非限制性实施例的说明中, 将更全面地描述本发明的其他特征。描述仅以对本发明进行举例说明为目的。不应将其理解为是对上述本发明的广泛概括、公开或说明进行限制。将参考附图进行描述, 其中:

图1描绘了使用本发明浸出锂材料的工艺流程图。

图2描绘了镁分离步骤的一个实施例。

图3示出了将本发明的方法应用于合成锂浸出溶液的实验结果。

图4示出了将镁分离步骤的方法应用于由海水组成的测试锂溶液的实验结果。

具体实施方式

[0024] 参照图1和图2描述本发明的流程图。

[0025] 图1示出了处理含锂的冶金溶液的流程图10。使用已知方法对含锂的冶金溶液11 (例如硬岩矿石或盐水) 进行制备和浸出步骤12, 产生含有氯和杂质 (例如镁) 的锂浸出溶液14。锂浸出溶液14经过一个电化学镁去除步骤16, 例如电渗析步骤, 产生盐酸流18, 以及通过一个单独的固/液分离步骤或通过使用串联过滤器而经过分离步骤22, 产生流20, 除去氢氧化镁沉淀物24并产生贫镁的锂浸出溶液26。贫镁的锂浸出溶液26然后使用常规方法 (例如膜蒸馏, 反渗透, 电渗析或蒸发) 进行浓缩步骤28。然后, 使用已知工艺添加碳酸钠30, 将产生的浓缩锂溶液29进行回收步骤, 产生碳酸锂32。

[0026] 电化学去除镁的步骤16是整个锂回收流程的关键步骤, 图2对其进行了进一步详细显示。所描述的特征与图1相同时, 使用相同的数字进行标示。

[0027] 镁去除步骤16以电化学电解池的形式, 例如电渗析构造, 包括一个阴极室30、一个

阳极室32和一个中心室34。阴极36位于阴极室30或形成阴极室30的一个边界，阴离子交换膜38形成阴极室30和中心室34之间的邻接边界。阳极40位于阳极室32或形成阴极室32的一个边界，阳离子交换膜42形成阳极室32和中心室34之间的邻接边界。

[0028] 将锂浸出溶液14送到阴极室30中。氢氧根离子在阴极36处产生，并与锂浸出溶液14中存在的镁反应形成氢氧化物沉淀，从溶液中沉降出来。在阴极36处产生的氢气可防止氢氧化物沉淀沉积在阴极36。

[0029] 将盐酸溶液44送到中心室34中。存在于锂浸出溶液14中的氯离子继续通过阴离子交换膜38迁移到中心室34中。将硫酸电解质溶液46送入阳极室32，在阳极室形成氢离子并继续通过阳离子交换膜42迁移到中心室34中。这些氢离子与通过阴离子交换膜38已迁移到中心室34中的氯离子形成盐酸(HCl)。这样就产生了更浓的盐酸流18，其可以重复使用或出售。传统方法不会产生有用的或有价值的HCl流。

[0030] 在镁以氢氧化物的形式沉淀在阴极室30中并且已经分离的情况下，形成了贫镁的锂溶液26，然后可以对其进行图1中如上所述的进一步处理操作。

[0031] 本发明的方法与从溶液中除去杂质(如镁)的传统方法相比具有多个优点。三腔构造使氯化物能够从进料溶液(锂浸出溶液)中去除，产生盐酸(HCl)，并以氢氧化镁的形式沉淀出镁，这两种都是潜在的创收流，是传统处理工艺所不具备的。除去硫酸镁可提高锂的回收率，并最大程度地减少废料流中的锂损失(即可能有更高的锂回收率)。

[0032] 含3个腔室的构造防止氯气的形成，这是与现有技术使用单膜构造的电化学方法相比的另一优点。本方法应用在商业上可具有重大的安全和环境意义。

[0033] 本发明提出的流程图可能产生更高的锂回收率，并且还能够在极大地降低加工成本，包括最小化或消除添加纯碱的要求，消除了其他溶液净化成本以及回收碳酸锂的浓度要求。

示例

[0034] 示例1:

1升溶液，含2800毫克镁；617毫克锂；4190毫克钠；氯化物在4.5安培下电解了2个小时后，保持平衡。

[0035] 如本发明所述，电解池具有两个膜，通过阴离子交换膜从阴极室接收氯化物，并通过阳离子交换膜从阳极室接收氢离子，从而在中心室中回收酸，镁在阴极室中沉淀——流出电解池并沉降在分批循环容器中；硫酸为支持性阳极液——电解水在阳极产生氧气和氢离子，在阴极产生氢离子和氢氧根离子。

[0036] 该试验的结果在图2中显示。用4.5安培电解2小时后，镁减少至0.7mg；锂有效保持不变，钠保持不变，并产生9克盐酸HCl(电流效率为73%)。

[0037] 示例2:

[0038] 该实验与示例1相同，但是这次使用掺锂的海水(真实杂质而不是合成溶液)作为进料溶液。结果在下面和图3中显示。

样品	Mg	Ca	Li	Na X10		
初始		1280	420	601	1170	100.00%
T1	0.1		327	585	1130	64.63%
T1 (最终)	0		153	612	1190	51.41%

产生了6.3g HCl (电流效率为51.4%)。

[0039] 示例3:

将10升海水样品强化,各成分大致为以下质量浓度:

Na-96.0g/L

K-5.8g/L

Li-0.5g/L

Mg-1.7g/L

Ca-0.5g/L

S04-11.6g/L

Cl-155.7g/L

B-0.5g/L

[0044] 该溶液用5安培电解11个小时。结果除去了91.5%的镁,最终溶液的pH>11;去除了大约45%的钙;镁的沉降非常令人满意;产生了44.48克盐酸,反映总电流效率约为61%。

[0045] 对本领域技术人员显而易见的修改和改变被认为属于本发明的范围内。

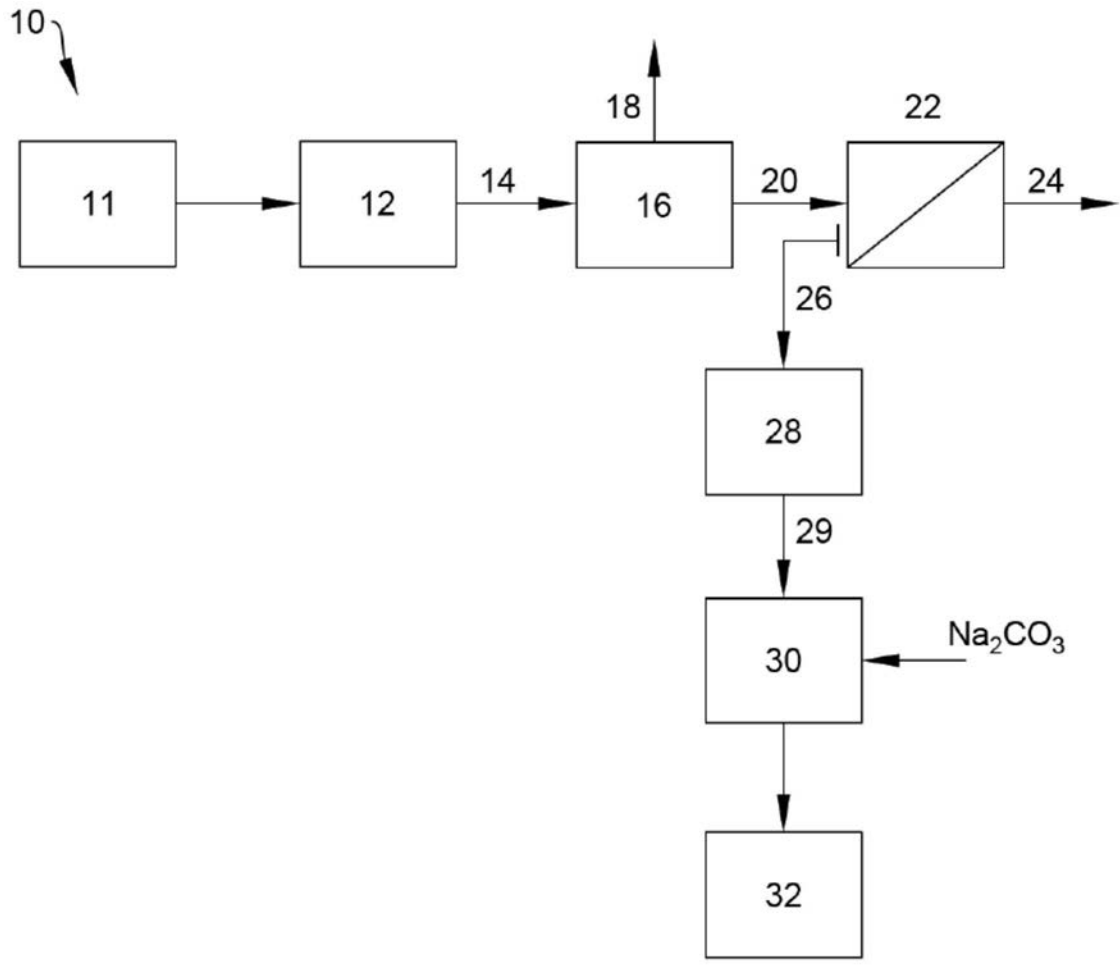


图1

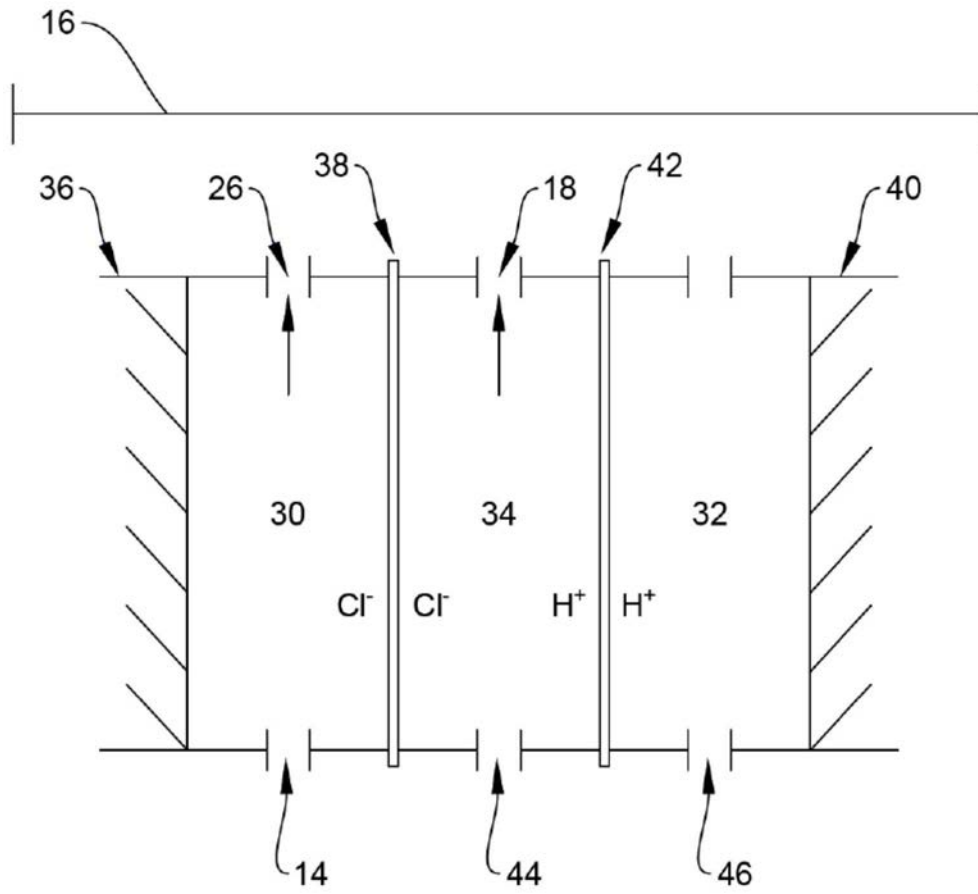


图2

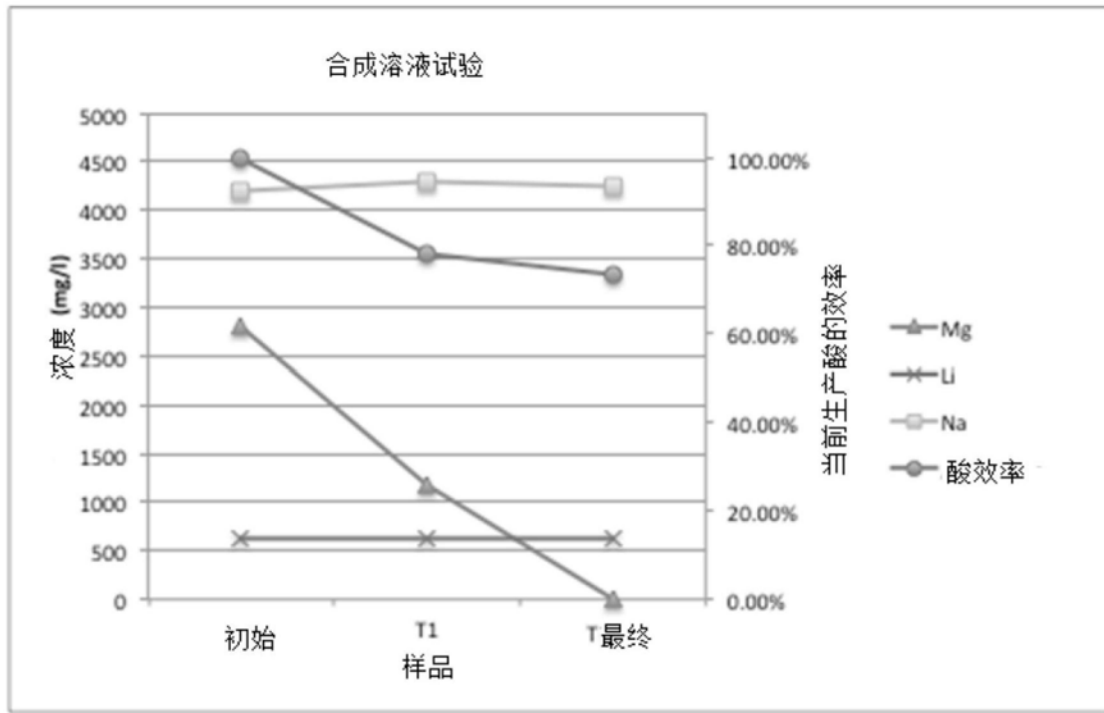


图3

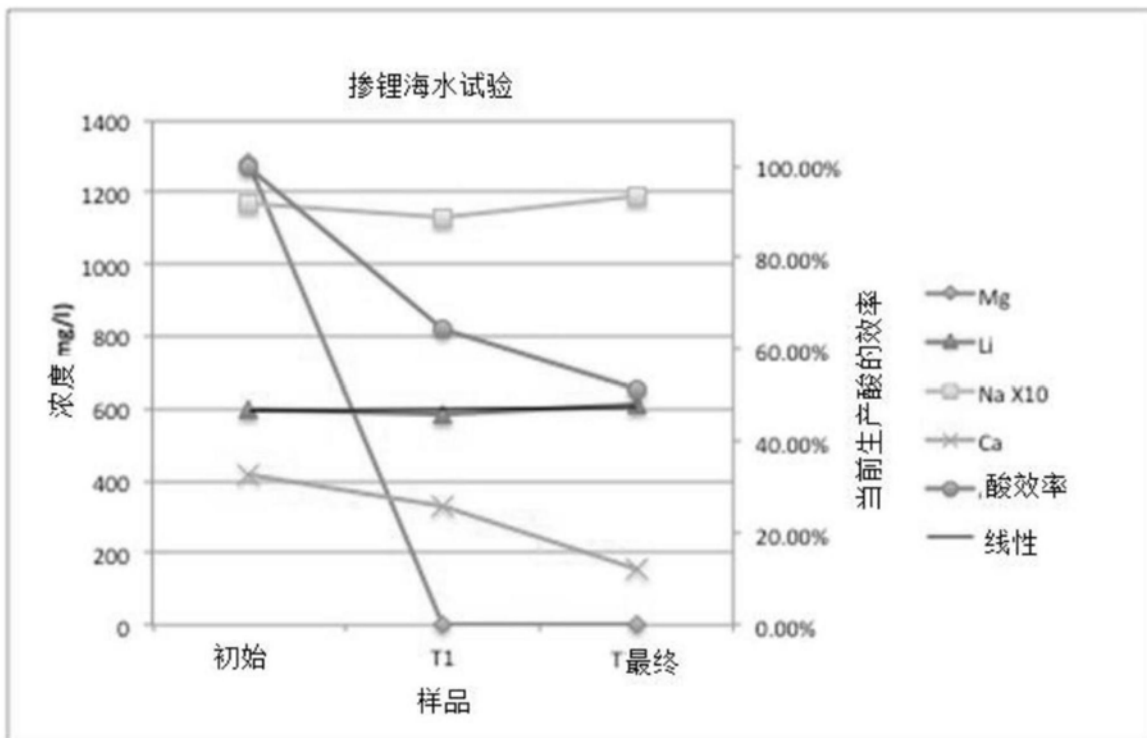


图4