



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108431253 A

(43)申请公布日 2018.08.21

(21)申请号 201680075103.1

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

(22)申请日 2016.12.22

代理人 金拟黎

(30)优先权数据

2015905317 2015.12.22 AU

2016900774 2016.03.02 AU

(51)Int.Cl.

G22B 26/12(2006.01)

G22B 3/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.06.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2016/051278 2016.12.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/106925 EN 2017.06.29

(71)申请人 理查德·亨威克

地址 澳大利亚新南威尔士州

(72)发明人 理查德·亨威克

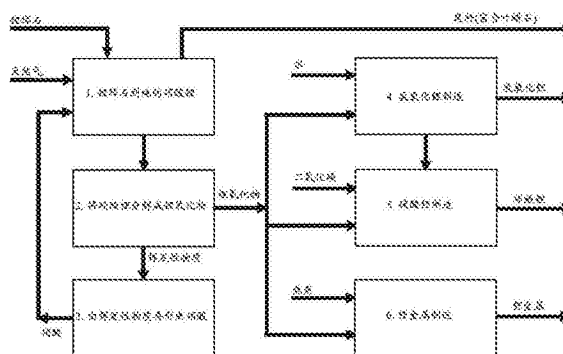
权利要求书2页 说明书25页 附图4页  
按照条约第19条修改的权利要求书3页

(54)发明名称

从硅酸盐矿物收取锂

(57)摘要

公开了用于从含锂的硅酸盐矿物收取锂的方法和系统。所述方法和系统包括混合所述硅酸盐矿物和硝酸。所述方法和系统还包括使混合物经受浸出过程,该浸出过程具有使得所述硅酸盐矿物中的锂值作为硝酸锂从所述硅酸盐矿物浸出的条件。所述硝酸可为含水、气态或前体气态形式。



1. 用于从含锂的硅酸盐矿物收取锂的方法,所述方法包括:  
混合所述硅酸盐矿物与硝酸;  
使混合物经受浸出过程,该浸出过程具有使得所述硅酸盐矿物中的锂值作为硝酸锂从所述硅酸盐矿物浸出的条件。
2. 根据权利要求1的方法,其中所述浸出过程的条件包括增加的浸出过程的温度和/或压力以加速锂值作为硝酸锂从所述硅酸盐矿物浸出,但使得所述硅酸盐矿物中的非锂值倾向于不从所述硅酸盐矿物浸出。
3. 根据权利要求1或2的方法,其中所述浸出过程的条件包括使所述硅酸盐矿物在化学计量过量的硝酸中反应受控的时间,其中所述受控的时间通过以下被终止:
  - (i) 中和残余的游离硝酸;和/或
  - (ii) 加热浸出产物以将过量的硝酸连同水一起作为蒸气蒸馏。
4. 根据权利要求3的方法,其中在(i)中通过如下中和残余的游离硝酸:使作为用于收取锂的方法的一部分产生的碱性锂化合物的一部分再循环,其中再循环的碱性锂化合物包括 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 的一种或多种。
5. 根据权利要求3或4的方法,其中在(i)中,将得自所述浸出过程的浸出产物物料传送到固-液分离阶段,在固-液分离阶段中使所述浸出产物物料中的固体从包括硝酸锂的溶液分离,其中将所述固体作为尾料从该过程分离。
6. 根据权利要求3的方法,其中在(ii)中在干燥阶段中将过量的硝酸和水蒸气作为蒸气蒸馏出,并且其中收集蒸馏的硝酸和水蒸气以在所述浸出过程中再利用和/或以用于使硝酸再生。
7. 根据权利要求3-6任一项的方法,其进一步包括结晶阶段,在结晶阶段中由所述浸出过程产生的硝酸锂溶液被浓缩和结晶以形成相对纯的结晶 $\text{LiNO}_3$ 。
8. 根据权利要求7的方法,其中使结晶 $\text{LiNO}_3$ 从溶液分离,例如通过离心,并且其中在导致 $\text{LiNO}_3$ 分解成 $\text{Li}_2\text{O}$ 并使得产生包括氮的氧化物的气体流的温度下使经分离的结晶 $\text{LiNO}_3$ 经受热分解过程。
9. 根据权利要求8的方法,其中所述热分解过程包括 $\text{LiNO}_3$ 的间接加热,例如通过在过量空气中的氮的催化燃烧,其中收集气体流以在所述浸出过程中再利用和/或以用于使硝酸再生。
10. 根据权利要求8或9的方法,其中将 $\text{Li}_2\text{O}$ :
  - (a) 在熟化阶段中用水熟化以将 $\text{Li}_2\text{O}$ 转化成 $\text{LiOH}$ 并使 $\text{LiOH}$ 溶解在溶液中;
  - (b) 转化为锂金属,例如通过碳热还原过程。
11. 根据权利要求10的方法,其中使来自(a)的 $\text{LiOH}$ 溶液经受进一步的结晶阶段,其中 $\text{LiOH}$ 溶液被浓缩和结晶以形成结晶的氢氧化锂一水合物 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,然后使结晶的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 从溶液分离,例如通过离心。
12. 根据权利要求11的方法,其中将从结晶的氢氧化锂一水合物分离的氢氧化锂溶液用于如下的一个或两个:
  - 再循环至浸出过程以用于终止所述硅酸盐矿物与硝酸的反应,所述氢氧化锂溶液中和残余或剩余的游离硝酸;
  - 洗涤来自过程尾气的二氧化碳,由此产生富含碳酸锂的物流,其中一部分该物流包含

固体形式的碳酸锂。

13. 根据权利要求12的方法, 其中将固体形式的碳酸锂分离和分级, 由此较粗级分形成所述方法的碳酸锂产物, 并且由此将较细级分与所述物流一起再循环以洗涤二氧化碳。

14. 根据前述权利要求任一项的方法, 其中在混合所述硅酸盐矿物与硝酸溶液之前, 将所述硅酸盐矿物预处理以活化其中的锂值, 其中所述预处理包括热处理如煅烧或焙烧、或者机械处理如碾磨或精细研磨。

15. 用于从含锂的硅酸盐矿物收取锂的系统, 该系统包括浸出反应器, 在浸出反应器中所述硅酸盐矿物和硝酸的混合物经受使得所述硅酸盐矿物中的锂值作为硝酸锂从所述硅酸盐矿物浸出的条件。

16. 根据权利要求15的系统, 其中所述浸出反应器包括:

(i) 压力容器如高压釜, 并且其中用于浸出的条件包括升高的温度和压力; 或

(ii) 消化反应器如中空刮板螺旋输送机, 并且其中用于浸出的条件包括升高的温度、但是大气压。

17. 根据权利要求16的系统, 其进一步包括中和容器, 在中和容器中得自所述浸出反应器的硝酸锂水相被包括碱性锂化合物的再循环产物中和。

18. 根据权利要求17的系统, 其进一步包括固-液分离阶段如过滤装置, 在该阶段中来自所述浸出反应器的固体从硝酸锂水相分离, 其中所述固体作为过程尾料被分离。

19. 根据权利要求18的系统, 其进一步包括结晶器, 在该结晶器中硝酸锂溶液被浓缩和结晶以形成结晶 $\text{LiNO}_3$ 。

20. 根据权利要求19的系统, 其进一步包括加热的储存容器, 在该加热的储存容器中结晶 $\text{LiNO}_3$ 被加热至熔融状态。

21. 根据权利要求20的系统, 其进一步包括热处理单元如焙烧器, 所述热处理单元配置成在使熔融 $\text{LiNO}_3$ 分解成固体 $\text{Li}_2\text{O}$ 的温度下操作。

22. 根据权利要求21的系统, 其进一步包括在其中固体 $\text{Li}_2\text{O}$ 和碳源的共混物被加热的碳热还原炉, 随后是在其中所得的锂金属被冷凝的急冷装置如收缩-扩散喷管。

23. 根据权利要求15-22任一项的系统, 其进一步包括硝酸设备, 其中包含氮的氧化物和/或硝酸蒸气的气体流被传送至所述硝酸设备以产生用于所述浸出反应器中的硝酸。

24. 根据权利要求19的系统, 其进一步包括洗涤容器, 在该洗涤容器中使用通过用水熟化结晶 $\text{LiNO}_3$ 而产生的氢氧化锂溶液洗涤系统烟道气, 所述洗涤容器配置成形成富含碳酸锂的物流。

## 从硅酸盐矿物收取锂

### 技术领域

[0001] 公开了用于从包含锂的富含硅酸盐的矿物(包括硬岩矿物以及粘土和云母矿物)收取锂值(锂价值物, lithium value)的方法、系统和装置。所述方法、系统和装置还涉及将这些值转变为纯的锂化学品(特别地氧化锂、氢氧化锂和碳酸锂)以及锂金属,其特别地为锂电池制造商所需要的产物。

### 背景技术

[0002] 锂广泛存在于整个地壳中,其中其平均浓度为约百万分之20。该浓度与其它有价值金属如钴的浓度相当,但比铁和铝低得多,而锂比贵金属金和铂丰富得多。尽管进一步的勘探正在增加世界的锂资源量估算,但仍然担心这些资源对于其中锂的使用在未来几年和几十年内可能大幅增长的应用(特别是电池)是否充足。

[0003] 存在一个的甚至容许以有效大的每单位电池重量的量储存电:至少150瓦特-小时/千克(Wh/kg)、优选地250Wh/kg,其中或许在较长时间内1500Wh/kg是可能的。这样的储存强度将容许电渗透迄今完全以石油燃料为主的道路运输市场,并且将加速利用固有的间歇性可再生能源如风和太阳的发电系统的开发和部署。

[0004] 从海水中收取锂可能因其极低的浓度(按重量计小于百万分之0.2)而依然过于昂贵,尽管在海水中的总量大大超过任何可预见的需求(超过2000亿吨金属)。

[0005] 制造锂电池所需的锂和锂化学品的经济供应目前来自于南美盐湖(干盐湖(salars))的盐水为主,该南美盐湖在横跨阿根廷、玻利维亚和智利地区的所谓的“锂三角”中。然而,来自于这些干盐湖的供应安全受到主权风险问题、环境挑战以及对到底有多少可经济收取的锂包含在这些干盐湖中的疑虑的危害。

[0006] 还从某些硬岩硅酸盐矿物中收取锂。然而,直到最近,都对探索硬岩锂矿藏兴趣不大,首先因为一直认为锂三角的干盐湖中有丰富的锂;以及,其次,因为目前的硬岩锂矿石的精炼工艺(自二战前基本保持不变)是昂贵的、复杂的、危险的且具有环境挑战的。

[0007] 凭借显著卓越的工艺的益处,世界的迅速增长的硬岩锂资源可发展出电池制造商的利益,为他们提供更大的信心,即相比于其它,用于电池的锂供应将在较长时间内是有保障的,并且满足较低的总成本。

[0008] 本文中对背景或现有技术的提及不构成如下的承认:即这样的技术形成本领域普通技术人员的常规和/或一般知识的一部分。这样的提及并不意图以任何形式限制如本文中所阐述的方法和系统。

### 发明内容

[0009] 本文中所公开的是改进的用于从含锂的硅酸盐矿物(如可经常在称为伟晶岩的结晶岩类中发现的)收取锂的方法。含锂的硅酸盐矿物可包括硬岩矿物锂辉石(LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)和/或任何一系列其它含锂的硅酸盐矿物,包括但不限于:硬岩矿物透锂长石LiAlSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>和锂霞石LiAlSiO<sub>4</sub>、以及云母组中的矿物(包括锂磷铝石(Li, Na)AlPO<sub>4</sub>(F, OH)、锂云母K(Li, Al,

Rb)<sub>3</sub>(Al, Si)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(F, OH)<sub>2</sub>和铁锂云母KLiFeAl(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>10</sub>(OH, F)<sub>2</sub>。锂也可存在于某些粘土和新发现的(2006)钠-锂硼硅酸盐矿物贾达尔石(jadarite)LiNaSiB<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(OH)中,所述某些粘土是包括锂蒙脱石Na<sub>0.3</sub>(Mg, Li)<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>的这样的矿物部分风化的结果。

[0010] 在整个本说明书中,对矿物“锂辉石”的任何和全部提及均应被认为包括所有含锂的金属硅酸盐矿物(硬岩和粘土两者),包括上面列出的那些。

[0011] 在广义上,本文中公开了用于从含锂的硅酸盐矿物收取锂的方法。

[0012] 所述方法包括混合硅酸盐矿物与硝酸。所述方法还包括使混合物经受浸出过程,该浸出过程具有使得所述硅酸盐矿物中的锂值作为硝酸锂从所述硅酸盐矿物浸出的条件。

[0013] 典型地,使用硝酸的浸出发生在水相中。然而,发明人已经发现,可使用蒸气形式的硝酸与氮的氧化物(特别是一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO<sub>2</sub>)(共同表示为NO<sub>x</sub>))、氧气(包括在空气中)以及水蒸气一起将硅酸盐矿物中的锂值有效地转化成硝酸盐;这样的气体和蒸气的共混物(其实际上是硝酸的前体)可在与经预处理的含锂的硅酸盐矿物接触时以与硝酸类似的方式进行。因此,在本说明书的上下文中,这些不同的相可被视为是硝酸的形式。因此,在整个本说明书中,对“硝酸”的任何和全部提及均应被解释为包括硝酸的气相前体、气相硝酸以及呈水相的硝酸。

[0014] 硝酸作为浸出剂的使用独特地容许被该酸提取的锂值方便且经济地转化成锂氧化物(氧化锂)。对于制造商而言,氧化锂是纯的可销售锂化学品的理想起点,所述纯的可销售锂化学品包括:

[0015] 氢氧化物(无水形式LiOH或一水合物LiOH·H<sub>2</sub>O),

[0016] 碳酸盐(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)-锂的计算在行业内通常按照碳酸锂当量或LCE表示),和

[0017] 作为金属元素的锂——对于锂电池的新一代设计而言和对于合金化目的(例如,锂-铝合金的制造,其在航空航天工业和其中与轻重量组合的高强度和耐温性特别受重视的其它应用中发现是有利的)而言日益需要的形式。

[0018] 硝酸作为浸出剂的使用还可避免购买和消耗昂贵且危险的化学品如硫酸和碳酸钠(苏打灰)的需要。该方法还可避免产生不期望的副产物,例如硫酸钠或方沸石(analcime)。其原因是硝酸一旦在消化过程中被消耗,即可几乎完全被回收和再循环,也就是说,硝酸的使用容许“封闭”过程。该方法还可涉及处理步骤的最少化。该方法也可为环境友好的,包括温室气体二氧化碳的限制排放。

[0019] 在一个实施方式中,硅酸盐矿物预处理可包括热处理(例如通过煅烧),其中固体的温度可升高到足以引起相变(例如在天然α锂辉石中,将其转化为更活跃的β形式)的温度。

[0020] 在另一实施方式中,预处理可为非热的,如可通过如下提供的:矿物的高强度研磨以产生强烈的机械剪切(例如,在搅拌的研磨机如Isami 11™中)。这可将颗粒充分细化,以容许浸出剂有效地接触分散在硅酸盐矿物颗粒内的锂离子。

[0021] 在一个实施方式中,当通过煅烧将硅酸盐矿物预处理时,之后可根据需要将其碾磨(例如在辊磨机中),然后从所得的热气流分离(例如在旋风分离器中),然后与硝酸混合。

[0022] 在一个实施方式中,作为浸出过程的一部分,可使硅酸盐矿物与硝酸的混合物经受消化过程。该消化过程可在可采用一个或多个阶段的消化反应器中进行,并且可在使得硅酸盐矿物中的锂值转化为可溶性硝酸锂的条件下进行。可控制消化过程的条件以使变得

可溶、因此能够从硅酸盐矿物浸出的(即,可存在于硅酸盐矿物中的)非锂值(例如非锂值如铝、铁和包括镍、铬、锰和钴在内的其它过渡金属;碱土金属钙和镁;以及磷酸根离子)的量最小化。如果被浸出的话,则这些和一些其它非锂值仍然可从水相分离(例如沉淀)出来。

[0023] 期望的消化反应可表示为:



[0024] 锂辉石 硝酸 硝酸锂 叶蜡石

[0025] 在一个实施方式中,浸出(例如,消化)过程的条件可包括增加浸出过程的压力和温度以加快锂值的浸出以及其向硝酸锂的转化。例如,硅酸盐矿物和硝酸可在升高的温度(例如~170℃)和升高的压力(例如~15巴的压力)、例如在消化反应器(例如高压釜)中一起反应。已表明,例如,在压力下在这样的反应器中于~170℃的温度下在一小时内可在经煅烧的(β)锂辉石的样品中提取95%的锂。

[0026] 在另一实施方式中,硅酸盐矿物和硝酸可在升高的温度(例如~100℃-120℃)但在大气压力下一起反应。这样的反应也可在消化反应器中进行,但在这种情况下不是压力容器。

[0027] 在一个实施方式中,消化过程的条件可包括使硅酸盐矿物与化学计量过量的硝酸反应以确保从该硅酸盐矿物最大地提取锂。可单独地控制消化所容许的时间和硝酸的浓度以帮助使从硅酸盐矿物提取锂值最大化,同时使存在于富锂的硅酸盐矿物中的杂质金属和阴离子(包括上述的铝、铁、其它过渡金属和碱土金属(钙和镁)以及磷酸根离子)的提取最小化。

[0028] 在一个实施方式中,消化过程之后剩余的水和过量的硝酸(当为液体形式时)被视为是完全的,其可在干燥阶段中蒸馏掉。干燥阶段也可代表消化过程的延续,其可首先在单独的混合容器/阶段中开始。

[0029] 干燥阶段可采用中空刮板(flite)螺旋输送机(例如,Therma-Flite Holo-Scru™、Bepex Thermascrew™或Metso Holo-Flite™)。对于消化过程采取中空刮板螺旋反应器的好处是,熔融的盐(优选地碱金属(锂、钠和钾)硝酸盐的共混物并且还可包括一些碱金属亚硝酸盐)可在如下的温度(取决于共混物的组成)下循环通过中空刮板:即在该温度下它们将保持在熔融或液体状态。这些温度的范围(取决于共混物的组成)可为低于~100℃到超过~500℃。重要地,这样的传热盐的混合物可为该总过程的副产物,如下面将描述的。还可需要这样的传热盐的混合物用作尤其是聚光太阳能(CSP)设备中的热能储存和转移的介质。

[0030] 在一个实施方式中,在干燥阶段中采用的反应器可为完全封闭的,并且可在轻微的负压下(相对于大气压)操作以防止氮的氧化物和硝酸蒸气的排出。

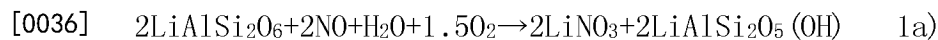
[0031] 在另一实施方式中,在干燥阶段中采用的反应器可在升高的压力(例如~10巴至~15巴)下操作。这可匹配如下的压力:即在该压力下可已经进行上游的(在先的)消化过程。

[0032] 如下面阐述的,在干燥阶段中,可容许硝酸和水蒸气以及NO<sub>x</sub>气体内部循环,而這些的任何过剩的量均可被收集用于使硝酸再生。在这方面,在一个实施方式中,硝酸溶液可在专用的硝酸制造设备中制造,然后该酸可在浸出过程中被再利用,即用于消化另外的煅烧锂辉石或其它富锂的矿物硅酸盐。

[0033] 如上面阐述的,使用蒸气(前体)形式的硝酸连同 $\text{NO}_x$ 、氧气(例如,在空气中)和水蒸气,可将经处理的准备被浸出的硅酸盐矿物中的锂值有效地转化为硝酸盐。因此,在一个实施方式中,可控制消化过程的条件以有利于这样的气-固相条件。在该实施方式中,消化反应器内的压力可设定在约大气压下,但温度可设定在高于任何液相(硝酸、水)的沸点的水平下,使得与硅酸盐矿物接触的所有反应物均在气相或蒸气相中,例如 $\sim 170^\circ\text{C}$ 至 $\sim 200^\circ\text{C}$ 。

[0034] 在一个实施方式中,这样的前体气体源可包括该方法中的随后的反应器,如下面所述的,其为在其中硝酸锂晶体热分解成锂氧化物(固体)以及氮的氧化物( $\text{NO}_x$ )和氧气(两种气体)的反应器。在该实施方式中,这些气体的一些或全部可绕过硝酸设备,并且直接被传送到消化反应器。

[0035] 在该情况下消化反应可表示为:



[0037] 前述中空刮板螺旋输送机形式的消化反应器,无论是在大气压下还是在升高的压力下操作,并且在具有使碱金属硝酸盐(可能包括一些碱金属亚硝酸盐)的共混物循环通过它们的中空输送机刮板的能力的情况下,可实现消化过程的各种前述实施方式。

[0038] 在一个实施方式中,来自矿物煅烧阶段的部分冷却的固体(例如在 $\sim 400^\circ\text{C}$ 的温度下)可被直接输送到中空刮板反应器的入口。一旦在如上所述可在大气压或升高的压力下操作的该反应器中,则可使作为液体和/或作为蒸气的硝酸、氮的氧化物( $\text{NO}_x$ )、氧气和水蒸气(其尤其为硝酸锂分解过程的副产物)与一些空气(另外的氧源)一起的共混物与反应器内的仍然热的硅酸盐矿物固体接触。在那里,它们可与硅酸盐矿物反应,以将所述硅酸盐矿物中的锂值转化为硝酸锂和可能的一些亚硝酸锂。这些反应是放热的,因此循环通过中空刮板的熔融硝酸盐/亚硝酸盐混合物是为了达到冷却作用,从而将多余的反应热传送走以使消化固体物料的温度保持在一定的温度(典型地低于 $\sim 200^\circ\text{C}$ )。结果,循环的熔融盐共混物将被加热。

[0039] 在一个实施方式中,在冷却来自煅烧器的热的经煅烧的例如活化的(B)锂辉石等的过程中,可将熔融的盐共混物进一步加热至约 $400^\circ\text{C}$ 。消化反应器中的固体(经煅烧的矿物)的总滞留时间可在几分钟至几小时或甚至更长的范围内,这取决于所使用的温度和压力以及反应器的设计。

[0040] 在一个实施方式中,在消化过程的实际结束时,可终止硝酸浸出剂和经煅烧的锂辉石之间的进一步反应。可采用许多替代的过程/阶段来实现该终止,其各自可代表如本文中所阐述的总方法的不同实施方式。

[0041] 在一个实施方式中,主消化反应的终止可通过单独的中和实现。在制备水相浸出溶液(即,用于使消化反应器的产物浆化的溶液)的情况下,例如通过将水添加至消化反应器的产物,该水变成强酸性水相(即,由于存在残余的游离(未反应的过剩的)硝酸)。在该实施方式中,水相浸出溶液可包含足够的合适的碱以确保在整个中和过程中该水相的pH保持中性至微碱性。在该实施方式中,合适的碱可为在如本文中所阐述的总方法的过程中产生的碱性锂化合物的一种或多种(例如,分别为氢氧化锂或碳酸锂的一种或多种: $\text{LiOH}$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )。

[0042] 通过氢氧化锂预先中和该残余的酸性的有利结果可包括将游离的过剩硝酸转化

成更多的硝酸锂,以及将铝、铁和其它过渡金属和碱土金属的任何硝酸盐转化成它们的不溶性氧化物或氢氧化物的形式。发明人已令人惊讶地发现,当例如使用氢氧化锂作为用于在水相中保持这样的pH中性至温和碱性条件的碱时,不仅已经进入溶液的铝和过渡金属值沉淀(作为不溶性氧化物或氢氧化物),而且已经进入溶液的镁值也作为不溶性氢氧化镁沉淀。在一个实施方式中,通过添加适量的碱金属碳酸盐如碳酸锂,也可使存在于水相中的钙值作为不溶性碳酸钙(方解石或文石)沉淀。有利地,所添加的锂阳离子还可形成更多的硝酸锂。

[0043] 合适的用于进行中和反应的设备可包括简单的有盖槽(罐)(covered tanks)(可只有一个、或者可有两个或更多个串联运行的槽)。各槽可装配有搅拌器和/或其它装置(例如空气喷射系统)以保持任何不溶性固体均处于悬浮体形式(在悬浮体中)。可需要延长的混合时间(例如,许多小时)。这首先是因为反应(例如,其中铝的硝酸盐特别地水解形成氢氧化铝)最好是缓慢地进行,以使所得到的氢氧化铝颗粒是离散的和结晶的(而不是凝胶状的)并且具有有利的沉降、过滤和洗涤性能。这可容许这样的颗粒在典型的固-液分离设备和系统中被处理和去除。

[0044] 在一个实施方式中,可将空气以受控方式喷射和分散通过正在经过中和槽的浆料。空气中的氧气可将消化过程期间形成的任何亚硝酸根离子转化(氧化)为硝酸根离子,这也可促进意图进一步纯化硝酸锂的下游工艺。

[0045] 在另一实施方式中(例如当用以液体形式供应至消化反应器的硝酸进行消化时),替代仅依靠使用碱性中间体例如氢氧化锂和任选的碳酸锂中和所有的残余硝酸的是,可通过非化学手段使浸出过程基本终止并收取大部分过量的硝酸。在该实施方式中,可将消化过程的产物(尽管仍然是离开消化反应器的基本上固体的物料,并且在用碱性水溶液使它浆化的任何尝试之前)首先加热以蒸馏出挥发性物质,该挥发性物质可包括作为蒸气的过量硝酸以及存在的任何游离水。

[0046] 在该实施方式中,然后将来自消化反应器的经干燥的固体物料进一步加热至接近~200°C的温度,即足以将铝、铁和其它过渡金属的硝酸盐分解成它们各自的不溶性氧化物或氢氧化物。这种加热还可释放另外的氮的氧化物(NO<sub>x</sub>)和氧气,所述氮的氧化物和氧气可被捕获和转移以与干燥阶段中所产生的硝酸蒸气和水蒸气会合(结合)。

[0047] 在该实施方式中,该加热可在消化反应器的下游部分中进行,其中所得到的蒸气被直接再循环到消化反应器的上游部分。这可将需要与进料至消化反应器的经煅烧的硅酸盐矿物共混的硝酸(或以其它方式进料至消化反应器的硝酸)的量减少至使得这些蒸气可以与硝酸相同的方式起作用(无论是液体还是蒸气形式)。这就是说,这些再循环的蒸气可将硅酸盐矿物中的锂值转化为可溶性的硝酸锂(和例如一些亚硝酸盐)。在该实施方式中,尽管大多数来自铝和过渡金属硝酸盐的分解的氮的氧化物和残余硝酸通过将它们煮沸而被除去,但观察到残余固体仍可包含足够的酸形成材料,使得用于使固体浆化的水溶液可通过例如氢氧化锂和/或碳酸锂(例如,通过一部分再循环的下游产物)而变为碱性。然而,就通过热处理除去过剩的酸形成挥发性物质而言,为此而需要再循环的氢氧化锂和/或碳酸锂的量可减少,如因此传送至随后的处理步骤的另外的硝酸锂的量那样。

[0048] 在该实施方式中,通过将可存在于来自消化过程的固体中(即作为可溶性硝酸盐)的铝、铁和过渡金属离子以及镁和钙离子转化为不溶性产物(氢氧化物和碳酸盐),这些不



溶性产物仅添加到浸出阶段后保留的残余固体材料。因此,这些材料可容易地与其它不溶物一起从水相分离。相反,锂值可以可溶形式保留,使得在随后的阶段中,它们可容易地被提取到(例如碱性)水溶液中。

[0049] 因此,尽管经煅烧的硅酸盐材料可与硝酸、氧气、水蒸气和氮的氧化物完全在蒸气相中反应,但在其它实施方式(包括但不必限于上面概述的那些)中,可适当地在特定的条件和情况下采用不同的终止选择。

[0050] 在各种方法实施方式中,可将过剩的硝酸和水蒸气与来自于铝、铁和其它过渡金属的硝酸盐的分解的氮的氧化物和一些氧气一起收集以用于使硝酸再生(例如,可在专门的硝酸制造设备中制造硝酸溶液,然后可在该方法中再利用所述酸)。

[0051] 在各种方法实施方式中,前述阶段的产物可为热的经浓缩的硝酸锂水溶液。该溶液还可包含少量的碱金属钠和钾的硝酸盐。在将所包含的锂值转化成所需的化学品(包括氢氧化锂、碳酸锂和锂金属)的过程中可对该溶液进行进一步处理。可采用两种替代的实施方式。

[0052] 在第一这样的实施方式中,可将全部的浓缩的硝酸锂溶液按操作顺序逐步加热,最终达到约 $\sim 750^{\circ}\text{C}$ 的温度。不论是单个的设备和仪器项(产品, item),还是一系列的设备和仪器项,均被用于实现该加热,所述硝酸锂溶液经历三次变化。第一,随着水被蒸馏出,其被蒸发至干燥。第二,随着进一步加热至高于 $\sim 260^{\circ}\text{C}$ ,使硝酸锂的固体结晶物料熔化并且变成可流动的液体。第三,随着将该液体加热至高于 $600^{\circ}\text{C}$ ,使硝酸锂分解成锂氧化物(氧化锂),并伴随氮的氧化物( $\text{NO}_x$ )和一些氧气的排放。

[0053] 加热的第一和第二阶段(即加热至高于 $260^{\circ}\text{C}$ 且典型地至约 $400^{\circ}\text{C}$ )可在一系列的可商购仪器项的任意一种内进行,例如绝缘的有盖槽或类似的槽系列,各自配备有搅拌器以保持固体处于悬浮体形式。这样的槽一起可在被控制在约 $400^{\circ}\text{C}$ 的温度下容纳大量存量(例如至少1小时的停留时间)的熔融硝酸锂。可通过经由夹套或经由管道连续地加热,将所述槽的内容物维持在该温度,包括碱金属锂、钠和钾的硝酸盐和亚硝酸盐的熔融盐混合物(其可为如下面讨论的硝酸锂纯化过程的副产物)循环通过(例如经由专门的泵和互连管道)所述管道。熔融盐混合物继而可通过如下加热:将其循环(通过相同的循环泵和另外的互连管道)通过从硅酸盐矿物煅烧器离开的热燃烧气体、通过来自硝酸锂焙烧器、来自从硝酸锂焙烧器发出的热工艺气体的其它热的燃烧气体、以及取决于实施方式通过消化反应器。在该加热阶段中,包含在进料中的残余的水可作为水蒸气(其可被引导至与来自先前和随后的加热阶段的水蒸气和其它挥发性物质会合)而闪蒸出。可通过所述槽配置的搅拌器(其可为空气喷射系统)将任何不溶性固体保持在悬浮体中。

[0054] 在第二这样的实施方式中,该方法可进一步包括第一结晶阶段。在该阶段中,可将来自于浸出(以及任何另外的下游纯化)的浓缩的硝酸锂溶液进一步浓缩并且然后结晶以形成较高纯度的结晶硝酸锂 $\text{LiNO}_3$ 。第一结晶阶段可采用蒸发器/结晶器。

[0055] 所得的来自于第一阶段结晶(通常被熟悉结晶的那些人员称为“第一捕集”(“First Strike”))的结晶 $\text{LiNO}_3$ 典型地为浆料的形式,并且可将固体硝酸锂晶体通过离心从水相分离。然后,可将从结晶 $\text{LiNO}_3$ 分离的溶液传送至第二结晶阶段,由其可作为“第二捕集”获得硝酸锂晶体。

[0056] 可将所得的来自第二捕集结晶的富含晶体的浆料传送至专门的过滤型离心机,其

可实质上为复式的 (a duplicate of) 主要的硝酸锂晶体分离离心机。该第二离心机可间歇性地操作,例如通过将所得的来自第二捕集结晶器的富含晶体的浆料容纳在搅拌的储存槽中。取决于它们的纯度,可使分离的晶体物料(块)返回至供应初级硝酸锂结晶器的供料槽,其中可使它们再溶解和重结晶以加入主要的硝酸锂晶体产物。然而,如果足够纯的话,则来自于第二捕集结晶的硝酸锂可简单地加入初级(第一捕集)结晶器的产物。在一个实施方式中,可提供另外的第三结晶阶段,其中可重复第二捕集结晶阶段的过程。在多种实施方式中,可采用包含多个串联操作的结晶阶段的结晶系统。

[0057] 可用适量的可溶性碳酸盐处理到目前为止相对富含钠和钾值的从第二捕集晶体浆料(或第三捕集晶体浆料,如果(应该)要存在一个的话)的离心收取的液体。在一个实施方式中,可采用适量的碳酸钠(即苏打灰)和碳酸钾的共混物。如本领域技术人员所知,苏打灰(或碳酸钾)使锂值沉淀为微溶性碳酸锂,在溶液中留下另外的硝酸钠/硝酸钾。

[0058] 在一个实施方式中,可将来自第二捕集结晶器的浓缩液保持在超过60°C、且优选地超过80°C的温度,以使碳酸锂的沉淀最大化,所述碳酸锂随着温度的上升而变得在水溶液中不那么可溶。

[0059] 在下文中将在具体实施方式中以进一步的非限制性细节阐述用于将锂值转化为纯的锂化学品(特别地锂氧化物、氢氧化锂和碳酸锂)以及锂金属的方法阶段的其它实施方式。

[0060] 本文中公开了用于从含锂的硅酸盐矿物收取锂的系统。该系统包括浸出反应器,在浸出反应器中所述硅酸盐矿物和硝酸的混合物经受使得所述硅酸盐矿物中的锂值作为硝酸锂从所述硅酸盐矿物浸出的条件。

[0061] 如上面阐述的并且如下文中进一步详述的,该系统可进一步包括多个过程装置。

## 附图说明

[0062] 现在将参照以下附图描述方法和系统的实施方式,其仅为示例性的,并且在附图中:

[0063] 图1为用于从含锂的硅酸盐矿物收取作为氢氧化锂、碳酸锂和锂金属的锂的方法和系统的概念图。

[0064] 图2为一般性(概括性)方法的方框图,其显示可涉及的主要单元操作。

[0065] 图3A和3B代表说明方法和系统的更具体的实施方式的示意性流程图。

## 具体实施方式

[0066] 在以下详细描述中,参照形成详细描述的一部分的附图。在详细描述中描述的、在图中描绘的以及在权利要求中限定的说明性实施方式并不意图为限制性的。在不背离所呈现主题的精神或范围的情况下可进行其它变化和可使用其它实施方式。将容易理解,如本文中一般性描述的和在图中示出的,本公开内容的方面可以多种多样不同的配置进行布置、替换、组合、分离和设计,所述配置全部都考虑在本公开内容中。

[0067] 以下描述公开了使用可再循环的硝酸浸出体系从含锂的硅酸盐矿物(例如锂辉石或其它富锂的金属硅酸盐矿石)制造锂氧化物(氧化锂)的方法和系统的实施方式。由重要的氧化锂中间体,可以不同的比例制造氢氧化锂、碳酸锂和锂金属。该方法和系统还可从在

总方法中的其它地方产生的烟道气捕获二氧化碳。

[0068] 图1为用于从含锂的硅酸盐矿物收取作为氢氧化锂、碳酸锂和锂金属的锂的方法和系统的概念图,其以简单的方框图形式阐明。总方法分为如下的可多达六个“方框”:

[0069] 1.在硝酸中消化例如锂辉石和制造纯的硝酸锂;

[0070] 2.将硝酸锂分解成锂氧化物和氮的氧化物;

[0071] 3.从硝酸锂的分解和其它单元操作收取富含氮的氧化物( $\text{NO}_x$ )的尾气,并将这些转化为硝酸以在阶段1中再利用;

[0072] 4.将锂氧化物转化为氢氧化锂;

[0073] 5.将锂氧化物和/或氢氧化锂转化为碳酸锂;

[0074] 6.将锂氧化物转化为锂金属。

[0075] 以下描述阐述一系列完成实现六个方框各自中概述的结果所需的操作的具体方式。

[0076] 1.在硝酸中消化例如锂辉石和制造纯的硝酸锂。

[0077] 该方框包含以下单元操作:

[0078] i.在锂辉石和其它硬岩形式的情况下,含锂的矿物浓缩物的预处理通常涉及煅烧(常常称为烧爆(decapitation))。这涉及将矿物加热到引起相变所需的温度,即:致密(比重约3.2)的不可渗透(因此高度惰性的)的天然矿物(例如 $\alpha$ 锂辉石)转化为更开放、脆性和可渗透的相(例如 $\beta$ 锂辉石,比重约2.4)。所需的典型温度为约1,000 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0079] ii.经煅烧的矿物(例如 $\beta$ 锂辉石)的部分冷却和可能的进一步尺寸减小。

[0080] iii.使部分冷却的例如 $\beta$ 锂辉石与硝酸、或(在一个实施方式中)作为硝酸前体的蒸气和气体反应(消化),以将经煅烧的例如 $\beta$ 锂辉石中的锂值转化为可溶性硝酸锂。

[0081] iv.以如下的方式使消化过程的产物浆化:使过剩的游离酸攻击(侵蚀)消化过程的产物中的其它材料的趋势最小化。

[0082] v.(根据需要,考虑iv.中获得的富含硝酸锂的水相的纯度),通过如下除去其它元素和离子(硝酸已经使其变为可溶性的):将它们转化成硝酸盐,和使它们作为不溶性固体沉淀,以将其与在(硝酸)消化过程期间保持不溶的经煅烧的例如锂辉石中的值一起除去。在此过程期间,可通过将氧气(优选地以空气的形式)喷射通过浆料而使存在的亚硝酸根离子氧化成硝酸根离子。

[0083] vi.通过熟悉的固-液分离技术(例如,过滤),将可溶性的富锂水相与消化过程的不溶性残余物(包括在iv.和v.中进行的溶液纯化步骤中形成的沉淀)分离,和洗涤不溶性固体残余物(例如,滤饼)。

[0084] vii.制造纯的硝酸锂:作为中等纯度的产品,通过将来自vi.的溶液蒸发至干燥,或者,为了获得高纯度产物,通过蒸发并且然后使硝酸锂结晶,分离出(例如通过离心)硝酸锂晶体,重复该过程以制造更多的硝酸锂晶体(例如在多效结晶器中),留下碱金属硝酸盐(即锂的,与钠和钾的硝酸盐一起)的浓溶液。

[0085] viii.通过如下收取残余的离心机滤液/滤清(centrate)中保留的一些锂值:用碱金属碳酸盐(例如碳酸钠或碳酸钾)处理滤液/滤清,然后过滤和洗涤碳酸锂沉淀。该沉淀可具有足够的纯度以进行销售。残余物,硝酸锂、硝酸钠和硝酸钾的共混物,尤其可销售给使用熔融盐能量存储系统的聚光太阳能(CSP)站的操作员。

[0086] 任务i.至viii.各自可使用来自专门供应商的可商购的一系列合适的设备和仪器在一系列条件下进行。在下面的描述中概述了许多可能的途径。描述的不同途径不是穷尽性的;本领域普通技术人员可采取其它途径(即关于主题的其它变型)以实现期望的目的。

[0087] 2.将硝酸锂分解成锂氧化物和氮的氧化物。

[0088] 可使从溶液分离的固体结晶硝酸锂经受热处理,例如通过将其加热到使硝酸锂分解成固体锂氧化物(氧化锂, $\text{Li}_2\text{O}$ )的温度,即高于 $\sim 600^\circ\text{C}$ 的温度。在该热分解期间,可产生包括氮的氧化物和一些氧气的气体/蒸气流。该物流可被传送至硝酸制造设备以制造用于该方法的硝酸。在另一实施方式中,该物流的一些或全部可直接返回到消化反应器。在这些升高的温度下的分解反应可如下表示:



硝酸锂 氧化锂 一氧化氮 氧气

[0090] 热处理可采用焙烧器,但重要的是焙烧器的内容物(硝酸锂和由硝酸锂的分解形成的锂氧化物)不暴露于大量的水蒸气或二氧化碳,这二者均可与锂氧化物反应形成在第一种情况下的氢氧化锂以及在第二种情况下的碳酸锂(甚至在分解过程运行的高温下)。

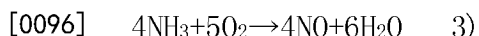
[0091] 在一个实施方式中,焙烧器可为间接燃烧的回转窑(例如带夹套的)。在这方面,通过例如天然气(天然气)在空气中的燃烧(热的燃烧气体通过夹套),所述内容物在它们通过回转窑时被外部加热。来自该燃烧的热通过经由窑壁的传导而将穿过窑的内容物加热。

[0092] 在一个实施方式中,窑壁可由耐热不锈钢例如310型或其它富镍不锈钢或甚至主要为镍的合金(包括铬镍铁合金(Inconel)系列的成员)制成。在该实施方式中,天然气、为其燃烧而提供的空气以及主要为氮气、一些氧气、二氧化碳和水蒸气的燃烧产物在任何时候都不与通过窑的硝酸锂和锂氧化物内容物接触。在一个实施方式中,通过如下使在可能超过 $\sim 700^\circ\text{C}$ 的温度下的热的烟道气冷却:使它们穿过合适的对流换热器,由碱金属硝酸盐(加上一些亚硝酸盐)的共混物组成的熔融盐横跨管子循环通过所述对流换热器。以该方式,尾气可被冷却到低于 $\sim 200^\circ\text{C}$ 。

[0093] 要解决的一个问题是,并非硝酸锂进料中存在的所有活性氮都将转化为氮的氧化物NO,因为一些可转化为氮的惰性形式,包括氮气 $\text{N}_2$ ,尽管也可存在一些一氧化二氮 $\text{N}_2\text{O}$ 的形成。就产生这两种气体而不是一氧化氮而言,将存在来自整个系统的活性氮(即,可方便地转化回到硝酸的氮,或者甚至可直接用于消化过程的氮)的损失。可补充所产生的活性氮损失以及可在整个过程中的其它地方发生的其它活性氮损失。

[0094] 所述方法设想通过其可补充这些损失的两种实施方式。

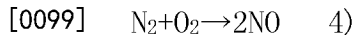
[0095] 在一种实施方式中,可通过奥斯特瓦尔德方法(Ostwald Process)使用硝酸制造领域中的技术人员熟悉的设备将适量的无水氨在合适的催化剂(例如铂-铑基体或网)的存在下于过量的空气中燃烧。在这样的合适的催化剂的存在下氨在空气中的燃烧具有根据以下方程产生另外的氮的氧化物(而非氮气)的优势。



[0097] 该反应不产生二氧化碳,但它确实产生水蒸气。然而,由于所需的氮补充量小,并且需要一些水蒸气用于制造硝酸,所以该水蒸气是将通过窑的总气体的可接受成分。暗示的是该反应3)的燃烧产物可与通过分解窑的固体直接接触。

[0098] 在另一实施方式中,合适地在电价低的地方,活性氮可通过如下补充:利用在超过

一个世纪前发明的并且现在称为Birkeland-Eyde工艺的方法,其中使空气通过电弧,在电弧中空气可被加热到接近或甚至超过 $\sim 2,000^{\circ}\text{C}$ 的温度。在这样的温度下,空气中的氧气和氮气的一些可根据以下方程式化合:



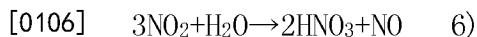
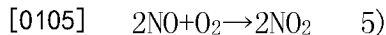
[0100] 由于反应是可逆的,因此重要的是尽可能迅速地急冷(flash cool)在其迅速加热后的气体。在一个实施方式中,可通过冷得多的(尽管在超过 $\sim 700^{\circ}\text{C}$ 的温度下)空气以及循环通过焙烧器的其它气体和蒸气而将来自电弧的热气体立即淬灭。

[0101] 在两种实施方式中,产物气体的热含量可有用地且直接地用于加热通过窑的材料装料,由此保存以另外的方式提供基本热能所需的一些天然气(注意到硝酸锂的分解是高度吸热的)。

[0102] 3.收取富含氮的氧化物( $\text{NO}_x$ )的尾气并转化为硝酸。

[0103] 在2.中阐述的两种实施方式中,在反应2)和3)、或者2)和4)的右侧上出现的氮的氧化物的一些或全部可被直接传送至消化反应器。就单独的氮的氧化物(连同一些水蒸气和大气氧)在将经煅烧的例如锂辉石中的锂值转化为可溶性硝酸锂方面不是有效的而言,氮的氧化物可被传送至硝酸制造设备,在其中它们可对另外的硝酸的制造作贡献达到如下的程度:即其中部分地(如果不完全的话)补充在其在总方法中再循环时不可避免地出现的硝酸损失。在此,可见,用于给硝酸锂分解过程供以燃料的氮的燃烧可增加在硅酸盐矿物的浸出中使用的硝酸的产生,如可能强制大气氧和氮的化合所需的电能。

[0104] 在一个实施方式中,硝酸设备可采取常规的奥斯特瓦尔德方法设备的形式、或者奥斯特瓦尔德方法设备的涉及将一氧化氮转化为较高级的氮的氧化物、特别地二氧化氮、并且然后到其中发生如下反应的吸收塔的至少那些部分的形式:



[0107] 在反应6)中产生的NO然后按照第一反应与过剩的氧气(来自空气)反应。

[0108] 在这点上,整体(总)方法的突出(单独的)产品是纯的锂氧化物(氧化锂),其以这样的方式制造,即使得不必购买所涉及的关键化学品硝酸,并且就地补充损失(如在封闭过程中不可避免的);通过少量氨在空气中的催化燃烧,或者空气的电弧加热以使氧气和氮气化合。

[0109] 图1的随后的方框,即编号4、5和6的那些,代表专门用于将锂氧化物转化为可商购产物(分别为氢氧化锂、碳酸锂和锂金属)的总方法的阶段。然而,应理解也可以本领域技术人员熟悉的方式用锂氧化物开始制造包括锂卤化物(氟化物、氯化物、溴化物、碘化物)的许多其它有价值的锂化学品。

[0110] 4.将锂氧化物转化为氢氧化锂。

[0111] 为了将氧化锂转化为氢氧化锂,所述方法可进一步包括熟化(slaking,消解)阶段。在该阶段中,可将受控量的典型的纯水(例如蒸馏水或去矿物质水)添加到方框阶段2中产生的锂氧化物( $\text{Li}_2\text{O}$ )。所添加的量可足以将 $\text{Li}_2\text{O}$ 转化成氢氧化锂( $\text{LiOH}$ ),并使所有的 $\text{LiOH}$ 溶解在溶液中。

[0112] 在该实施方式中,可使从所述熟化阶段获得的溶液(即其在接近饱和的溶液中包括 $\text{LiOH}$ )经受结晶阶段。在该阶段中,氢氧化锂的溶液可通过热蒸发而被浓缩并且结晶以形

成纯的结晶的氢氧化锂一水合物(LiOH.H<sub>2</sub>O)。这可形成该方法的一种产物。

[0113] 在一个实施方式中,可例如通过离心从溶液分离LiOH.H<sub>2</sub>O晶体。经分离的结晶LiOH.H<sub>2</sub>O可按需要被进一步处理。所述进一步处理可包括(a)干燥晶体并且任选地将其碾磨至指定的粒度。所述进一步的处理还可包括(b)在减压的条件下将经干燥的晶体进一步加热至至少180℃的温度。这可驱除结晶水,以由此产生该方法的无水氢氧化锂产物。蒸馏出的水蒸气可被收集和冷凝以产生另外的在总方法的其它地方使用的纯的工艺用水。

[0114] 在一个实施方式中,用于氢氧化锂一水合物的浓缩和结晶、和(如果需要的话)结晶的氢氧化锂一水合物的脱水和结晶水去除的加热介质可为熔融的硝酸锂和其它碱金属硝酸盐,例如如上面和下文中所述制造的。

[0115] 在一个实施方式中,可划分从结晶LiOH.H<sub>2</sub>O分离的氢氧化锂溶液,使得第一部分的溶液可被再循环至方框阶段1.以用于终止硅酸盐矿物与硝酸的反应(即用于中和在消化阶段尚未被消耗的残余的硝酸)。如前所述,这终止了硅酸盐矿物与硝酸的反应。这样的再循环诉诸于是否已有预加热步骤,其中包含在消化反应器产物中的过量的硝酸被直接中和,或者首先被加热至大多数挥发性物质(包括硝酸和水)被蒸馏出的程度。如前所述,如果在该中和步骤之前将大部分游离的硝酸蒸馏出,则再循环的氢氧化锂的量可显著较少。

[0116] 5.将锂氧化物和/或氢氧化锂转化为碳酸锂。

[0117] 将锂氧化物和/或氢氧化锂转化为碳酸锂,可从经分离的氢氧化锂溶液分出第二部分并使其与二氧化碳反应。在一个实施方式中,该第二部分的氢氧化锂溶液可用于洗涤来自烟道气的二氧化碳,所述烟道气是在方框阶段1.期间(即在预处理(例如煅烧)含锂的硅酸盐矿物期间)并且在使矿物与硝酸接触之前产生的。另外地或替代地,第二部分的氢氧化锂溶液可用于洗涤来自用于分解硝酸锂的以天然气为燃料的间接窑的烟道气的二氧化碳。

[0118] 在该实施方式中,使用氢氧化锂溶液洗涤来自烟道气的二氧化碳可产生富含碳酸锂的物流。其一部分可为固体形式、特别地作为细晶体的碳酸锂。可将固体碳酸锂作为总方法的碳酸锂产物从所述物流分离。例如,可对固体形式的碳酸锂进行分级和较粗级分浓缩(例如使用旋液分离器(hydrocyclone))并且然后例如通过使用无孔转鼓沉降式(solid-bowl decanter type)离心机或旋转真空鼓式(rotary vacuum-drum)过滤器或水平带式(horizontal belt)真空过滤器进行分离。经分级和分离的固体碳酸锂的较粗级分在洗涤和干燥之后可形成所需的总方法的碳酸锂产物。较细级分可被再循环以在来自于烟道气等的二氧化碳的洗涤中再利用。

[0119] 因此,本文中所公开的总方法还使用氢氧化锂-碳酸锂系统。氢氧化锂在水中是适度可溶的,其中所得的溶液对二氧化碳具有强的亲和性。氢氧化锂能够与二氧化碳反应以形成碳酸锂。另一方面,碳酸锂是难溶于水的。因此,当使相对浓缩的氢氧化锂溶液与包含二氧化碳的气流接触时,所形成的并且超过其在普遍(占主要的)条件下的溶解度的碳酸锂将作为晶体从溶液沉淀。所述反应可进行的条件包括如下的在系统中的温度:即其高于可形成亚稳定盐碳酸氢锂的温度,即高于60℃的溶液温度。因此,典型地在高于该溶液温度的温度下操作烟道气洗涤器。

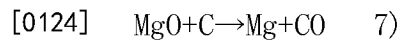
[0120] 6.将锂氧化物转化为锂金属。

[0121] 有利且独特地直接在所述方法中制造的锂氧化物可方便地转化成锂金属,例如通

过碳热还原的方法。发明人已经明显地认识到,已经开发用于通过碳热还原由氧化镁制造镁金属的设备和系统可适合于制造锂金属。这本身是重要且潜在的非常有价值的创新,目前存在的用于制造锂金属的现有方法是高度复杂且昂贵的,依赖于高度纯化的无水氯化锂和氯化钾的熔融混合物在约~450°C的温度下的电解。制造这样的现有方法的主要进料(即高纯度的无水氯化锂)也涉及复杂的处理。

[0122] 碳热还原法是制造许多重要金属(特别地铁和钢、以及锰、硅铁、纯硅和(间接)镁金属)的基础。例如,在钛金属制造中的Kroll方法(其使用镁金属作为还原剂)。

[0123] 如上,本发明人已经明显地认识到,通过应用最初开发用于通过直接碳热法的镁金属制造的技术,可将锂氧化物直接还原成锂金属。美国专利9,090,954中阐述了一个这样的实例。US 9,090,954公开了这样的方法,通过所述方法使某种形式的碳(例如石墨、石油焦炭或源自煤的焦炭)和氧化镁的共混物形成团块(briquette),其继而在炉(其可采用感应或电弧加热)中被电加热到可接近~2,000°C的温度。这引发可逆反应,其中根据以下方程,氧化镁被还原成镁金属,并且碳被氧化成一氧化碳:



[0125] 为了防止从逆向(从右到左进行)反应,通过如下将热蒸气(镁蒸气和一氧化碳)急冷:以超声波的方式使它们膨胀通过收缩-扩散喷管,借此通过气体膨胀的方式如此迅速地实现冷却,使得逆反应不能发生达到任何明显的程度。US 9,090,954中描述的方法限定了用于确保如下的设施:即确保喷嘴保持足够热,使得没有杂质能够在其暴露的表面上冷凝并附着,这存在喷嘴性能劣化和甚至堵塞的风险。

[0126] 在纯的锂氧化物(其是在总方法中固有地产生的)的情况下和通过仅采用基本上不含矿物质的碳的形式(例如,某些等级的石油焦炭、或由具有天然低的灰分水平的煤制成的焦炭、或者首先将其灰分含量化学去除的煤(超洁净煤)),本方法可采用较早的技术,例如Hori程序,包括如US 4,147,534和US 4,200,264中所阐述的。这些工艺涉及与US 9,090,954类似的装置,但没有用于确保喷嘴保持充分加热的特征。

[0127] 然而,在通过US 4,147,534和US 4,200,264的手段碳热制造锂金属的情况下,发明人注意到,应存在不足的通过喷嘴并且倾向于在其暴露的表面上冷凝和附着的可冷凝矿物质,使得劣化的喷嘴性能的风险应为最小的。方便地,锂金属在整个延伸的温度范围内(包括在喷嘴出口处普遍存在的条件下)保持液体形式。这促进从一氧化碳气体流迅速分离锂金属。在一个实施方式中,可通过采用一个或多个旋风分离器而进行该迅速分离。在一个实施方式中,通过直接碳热法产生的一氧化碳气体本身可用作燃料,包括作为用于煅烧含锂的硅酸盐矿物(即在方框阶段1.中)的天然气的部分替代物。

[0128] 现在将参照图2、3A和3B以进一步和更具体但非限制性的细节描述如本文中所公开的方法和系统。然而,应理解,如在发明内容部分中所描述的,所述方法的各个单元操作可通过采用在那里探索的替代实施方式而变化;这些为不应被解释为相互排斥的变型,因为一个的方面可应用于其它,或者可被组合等等。

[0129] 然而,首先参照方框图2(其阐明所述方法和系统的一般化实施方式(即,其涵盖大多数方法变型)),可看到所述方法和系统包括以下阶段:

[0130] 预处理阶段10(图2)

[0131] 在该阶段(在图2中以附图标记10示出),对硅酸盐矿物进行预处理以产生经处理

(例如活化)的硅酸盐矿物。

[0132] 例如,预处理阶段可用于将 $\alpha$ (阿尔法)形式的矿物(例如 $\alpha$ -锂辉石)转化成 $\beta$ (贝塔)形式的矿物(例如 $\beta$ -锂辉石)。通常,所述预处理阶段包括热预处理步骤,但其可仅包括非热形式(例如机械)的预处理步骤。

[0133] 当所述预处理阶段包括热预处理时,热处理硅酸盐矿物的步骤可导致硅酸盐矿物中的热相变,和/或导致硅酸盐矿物的挥发性组分的除去。该热处理步骤可以在第一反应器例如煅烧器中进行。

[0134] 当所述热预处理步骤包括煅烧时,这典型地在空气或氧气的存在下、但在低于硅酸盐矿物的任意成分的熔点的温度下进行。所述煅烧可在各种煅烧器中进行,例如:回转窑、流化床煅烧器、闪速煅烧器(flash calciner)、运输煅烧器(transport calciner)、或其它合适的为矿物材料的高温处理中的技术人员所通常熟悉的装置。

[0135] 操作所述热预处理阶段以将硅酸盐矿物的温度升高至远高于环境温度。例如,所述热预处理阶段可将硅酸盐矿物的温度升高至至少约1000°C或1100°C。如技术人员所理解的,热处理步骤的最大温度被限制至不产生固体的玻璃化的风险的温度,所述玻璃化使它们耐浸出。例如,对于将 $\alpha$ -锂辉石“烧爆(decapitation)”成更具反应性的 $\beta$ 形式,需要约1,050°C的煅烧温度。

[0136] 一旦经热处理,硅酸盐矿物即为更具反应性的(例如 $\beta$ )形式。因此,所述更具反应性的形式更容易受到化学侵蚀,包括在存在或不存在水的情况下被包括酸形成气体的酸化学侵蚀。

[0137] 作为一个选项,所述热处理步骤可包括在热处理之后的额外的非热形式的处理步骤。例如,这可涉及细的或甚至是超细的研磨。所述额外的细研磨可在辊磨机中进行以使硅酸盐矿物为颗粒的形式。经处理的硅酸盐矿物的颗粒性质可为随后的反应提供较大的表面积。研磨之后的颗粒的尺寸可小于约300、200、100或70微米或甚至更细。最佳的尺寸分布可根据具体情况确定。

[0138] 混合和消化阶段12(图2)

[0139] 在该阶段(在图2中以附图标记12示出),混合经预处理的硅酸盐矿物(图1中的 $\beta$ -锂辉石)和矿物酸,在这种情况下是硝酸(图2中的“硝酸”)。可通过就地的(on-site)硝酸制造设备(图1中的阶段22)来制造硝酸。混合阶段12可包括槽(例如连续搅拌的槽)或在线混合器或搅拌机(其在使用高度浓缩形式的硝酸时是更合适的)。在混合阶段12中将硅酸盐矿物共混到含硝酸的水相中/用该含硝酸的水相浆化。所得的混合物/共混物可采取溶液、浆料或糊料的形式。

[0140] 例如,经煅烧的 $\beta$ -锂辉石固体可来自硝酸设备的浓硝酸(至少50%或甚至更好地68%并且与90%酸一样浓的,即“红发烟”硝酸)浆化,以实现适合的糊料形式,例如包含~60-70重量%不溶性固体(即经煅烧的 $\beta$ -锂辉石的不溶性固体)。所添加的硝酸的量足以将锂辉石中的所有锂转化成硝酸锂(化学计量量);过量可多达化学计量量的25%或甚至又75%。

[0141] 在一个实施方式中,通过如下将来自煅烧器的热的经煅烧的锂辉石产物部分冷却:将其显热的一些转移至预定用于支持燃料(优选地天然气)的燃烧的空气(通过其在煅烧器中获得所需高温(约~1,050°C)的手段)。包含在部分冷却的经煅烧锂辉石(这可在低



至~200℃、或高至~400℃的温度下,特别是如果采取如上所述的气-固相反应)中的显热用于将硝酸-锂辉石混合物加热至所需的启动消化过程的初始温度。

[0142] 取决于是否在压力下进行消化,可通过正排量泵(例如,合适配置的Putzmeister™或者等效液压活塞泵)而将离开混合阶段12的糊料的压力升高至消化/浸出反应器的工作压力。

[0143] 现在使经预处理的硅酸盐矿物和硝酸的共混物(“浆料/糊料”)经受消化反应。调整反应条件,使得混合物迅速反应以产生固相,其包括例如硝酸锂、一些水和残余的矿物固体。

[0144] 如在下文中将更详细说明的,其中经处理的硅酸盐矿物与硝酸反应的反应器可包括消化器,其可采取连续的压力容器(例如单个或连续的高压釜)、或非压力容器例如槽或塔(例如立式料斗或料仓反应器)的形式。所述反应器还可采取一个或多个管道、或者一个或一系列搅拌且有盖的非加压或替代地加压的容器、或包含在单个压力容器内的多个相互连接且搅动的室等等的形式。

[0145] 对于特定的项目,选自该范围的特定反应器结构可取决于富锂金属硅酸盐矿的特性。一个优选的反应器形式为中空刮板反应器例如Therma-Flite™等,其中通过一个或多个内部螺旋输送机输送糊料,所述内部螺旋输送机的刮板是中空的,以允许合适的传热介质的循环通过它们。在一个实施方式中,传热介质是熔融的碱金属(钠、钾和锂)硝酸盐的混合物,其可含有不同量的碱金属(钠、钾和锂)亚硝酸盐。这样的共混物可在非常宽的温度范围内(典型地低于~100℃至超过500℃)保持稳定的熔融状态。在一个实施方式中,这些熔融盐的共混物(其为如下所述的方法的天然副产物)被用作传热介质。中空刮板反应器允许加热或冷却硝酸和锂辉石的糊料,允许在糊料通过反应器的整个过程中进行严密的温度控制。涉及将锂辉石(或其它富锂金属硅酸盐)中的锂值转化为可溶性硝酸锂(以及可能的某些亚硝酸盐)的反应是放热的,意味着反应器可能在循环通过中空刮板的熔融的碱金属盐实现冷却或温度限制功能的情况下操作。

[0146] 如上所述,所述反应可在环境/大气压力下进行。替代地,该反应可在至少5巴、可能地~10巴、甚至~15巴的升高的压力下进行。所述反应典型地采用高于100℃如~120℃、可能地~160℃、甚至高达~200℃的升高的温度,视被浸出的特定的富锂金属硅酸盐矿而定。

[0147] 终止和固体分离阶段14(图2)

[0148] 在终止和分离阶段14中,硝酸与“富Li浆料”(图2)中的残余矿物固体的反应被终止,并且固体残留物被分离。这用于使将非锂值浸出至水相中最小化。存在于硅酸盐矿物中的非锂值可包括铝、铁、镍、铬、锰、钴、钙、镁、钠、钾和磷酸根离子。然而,通过调整终止子阶段中的条件,可将任何非锂值从水相分离出来(例如,沉淀等)并将其返回到固体残余物中(即作为尾料从该方法中移出)。

[0149] 终止

[0150] 在一种实施方式中,可将浆料中和(例如通过使用该方法/系统的最终产物的适当部分,包括氢氧化锂和碳酸锂)。控制添加至产物物流的中和溶液的量以使pH条件达到温和碱性(即,达到在pH 8和pH 11之间)。这立即导致所有的酸浸出活动结束。

[0151] 在终止子阶段,为了使需要再循环的氢氧化锂和/或碳酸锂的量最小化,首先可移

出大部分相对于在将富锂矿中的锂值转化成硝酸锂中所消耗的量过剩的硝酸。在一个实施方式中,通过加热和基本上干燥浆料来进行该移出。在一个实施方式中,通过如下在消化反应器中完成该加热:使熔融的碱金属硝酸盐的混合物循环通过消化反应器的中空刮板。可使由加热所得的干燥的饼(滤饼)再浆化并且然后进行中和。

[0152] 加热消化器产物饼和/或中和在浆化饼的过程中形成于饼中的游离酸,用于终止非锂值的浸出,因为这些作用中和了或以其它方式除去游离硝酸。

[0153] 已知硝酸与水形成共沸混合物,其组成为68%硝酸和32%水。因此,当将它在终止子阶段中加热时,该混合物在约120℃下在大气压力下沸腾(即蒸馏)以形成蒸气相。该蒸馏的蒸气相可自然地分散到消化反应器的整个封闭空间中,在其中它可冷凝或以其它方式接触更靠近于反应器进料端的未反应的锂辉石。在那里它可作为硝酸反应,由此增加锂辉石中的锂向作为可溶性硝酸盐的锂的总转化率。可将剩余的硝酸蒸气收集并传送到硝酸制造设备(图2中的阶段22)。应理解,如果在消化反应器中使用较高的压力(例如5-15巴),则这些蒸气相形成的温度将高于在仅施加大气压力时所需的温度(即根据在升高的压力条件下溶液的沸点升高的定律)。

[0154] 作为消化过程的产物的饼的加热逐步地进行,直至达到如下的温度:即其首先足以通过蒸发而除去大多数过剩硝酸和水以形成蒸气相,然后其次足以使在金属硅酸盐矿中作为杂质而存在的铝、铁和其它贱金属(base metal)的任何硝酸盐分解。该加热可产生相对干燥的饼,因为大多数液体硝酸将已经被转化为固体硝酸锂,而过剩的硝酸和水将已经作为蒸气相被蒸馏出。

[0155] 终止子阶段中的中和可在中和容器中进行,例如连续搅拌罐式反应器或一系列这样的反应器。在所述中和容器中,浆料可被赋予足够的时间对过量的硝酸进行中和至完全。中和容器还可包含用于将细分割的气泡喷射或以另外的方式分散通过浆料内容物的设施。除了帮助将固体颗粒维持在悬浮体形式之外,空气中的氧气还可帮助将存在的任何亚硝酸根离子氧化成硝酸根离子。这是合乎期望的,以在随后的结晶阶段中使作为硝酸盐的锂的收取最大化。

[0156] 在使用以适当的量从产物物流(其可为这些产物的不纯的中间体形式)中抽取(drawn)的氢氧化锂和碳酸锂的实施方式中,不仅铝和其它贱金属值(特别地铁)作为不溶性氧化物从溶液沉淀,而且借助于氢氧化锂的添加而存在的氢氧根离子将加速在溶液中存在的镁值作为不溶性氢氧化镁沉淀,而溶液中存在的钙离子将借助于碳酸锂的添加而作为不溶性碳酸钙(方解石或文石)沉淀。以此方式,水相应几乎完全不含铝离子、贱金属离子、镁和钙离子以及磷酸根离子,只留下少量的作为杂质的钠离子和钾离子,伴随着代表在水相中的绝大多数阳离子的锂离子。

#### [0157] 固体分离

[0158] 在固体分离子阶段,使主要包括浓缩的硝酸锂溶液的水相中的硝酸锂与其中固体包括经处理的矿物的不可溶性残余物(主要为二氧化硅和铝值,加上根据先前段落中描述的实施方式已经沉淀的阳离子)的浆料分离。随后可从溶液收取硝酸锂,例如阶段16内的蒸发/结晶过程中的结晶 $\text{LiNO}_3$ (见下文)。

[0159] 在终止子阶段之后(即在中和或干燥之后),固体分离子阶段可将富锂的水相(作为澄清溶液)与此时已贫瘠的(锂值的)不溶性矿物残余物分离。该固体分离子阶段采用分

离装置以从浆料分离不溶性固体,并且洗涤这些残余物以收取保留在它们之内的任何可溶性值,然后产生固体形式的贫瘠的尾料,其可被安全地且永久地安置或者销售(如必要的话,在进一步处理之后)给可看重它们的性质的第三方。

[0160] 固体的移出可通过逆流倾析(CCD)工艺、随后的过滤或者通过单独的过滤(包括滤饼的洗涤)以产生经洗涤的滤饼。可使用一个或多个CCD增稠器或过滤器阶段(例如板框过滤器、旋转真空鼓式过滤器等)。

[0161] 在所述固体分离阶段,当消化阶段12和随后的终止和纯化操作全部在升高的压力下进行,可使用配备有滤饼洗涤设施的板框压滤机;进入过滤器的进料物流的压力可接近于消化阶段的操作压力,由此避免需要通过精细的降压设备降低所述物流的压力。在大气压力下,可采用过滤器例如具有滤饼洗涤设施的旋转真空鼓式过滤器、和具有滤饼洗涤设施的水平带式过滤器。最终所选的用于去除不溶性固体材料的装置将取决于所存在的固体的特性,例如它们是否是自由穿流的(free-draining)。经洗涤的滤饼可形成稳定的残余物,其主要包括二氧化硅和氧化铝、加上某些其它不溶物(取决于原始矿物精矿的组成),但可能含有其它硅酸盐矿物、铁矿值(主要是针铁矿)、菱镁矿(magnesite)、石灰石(方解石和文石)和钛铁矿。

[0162] 这些残余固体可很好地找到具有可重视一些它们潜在地独特特性的第三方的市场。例如,尾矿残余物的结构主要由其中锂离子已经基本被氢离子替代的矿物组成,以得到具有式 $AlSi_2O_5(OH)$ 的矿物,即它是部分水合的硅酸铝(矿物叶蜡石),具有前体 $\beta$ -锂辉石的开放的微米和纳米多孔结构特性。这样的矿物是沸石家族的成员,其被广泛用于宽范围的应用,包括水处理、废物处理、农业和动物饲料补充剂以及作为许多行业中的催化剂。一个好处是可获得这样的矿物的高产量,可能代表对基于所公开的方法和系统的锂矿精炼厂的现金流量的积极贡献。这些残余物的其它用途可包括作为原料用于制造波特兰水泥。同样,存在的氧化铝的水合氧化物或铁氧化物的量可足以保证在这样的过程中使用技术人员已知的方法进行其分离和富集。

[0163] 随着不溶物的除去,可溶性锂阳离子连同任何其它可溶性阳离子和可溶性阴离子(主要是硝酸根)可作为澄清溶液被收集以用于其它反应。该溶液可被称为澄清液或母液。

[0164] 硝酸锂制造阶段16(图2)

[0165] 在该阶段,制造中间硝酸锂产物。在一个实施方式中,可在蒸发和结晶子阶段中作为高纯度结晶固体制造所述硝酸锂。在该子阶段中,通过蒸发而进一步浓缩澄清的硝酸锂溶液以制造硝酸锂晶体。在一个实施方式中,该子阶段可包括机械蒸气再压缩机制,其中真空泵降低容器内容物之上的压力,直至当水相开始沸腾时。水蒸气通过真空泵被压缩并作为绝热方式加热的蒸气被返回至容器中的列管换热器(calandria)的壳体侧。收集高纯度的冷凝水以在该方法中的其它地方再使用。硝酸锂是高度溶于水的,并且其溶解度随温度的升高而快速增加。因此,蒸发器/结晶器包括其中内容物被进一步缓慢冷却的段(部分)(例如,在换热器如螺旋型中,继而通过冷却液流体(例如冷却水)来冷却、继而通过翅扇式冷凝器或通过蒸发冷却塔来冷却),于是更多的硝酸锂从溶液结晶形成稠密的晶体浆料。

[0166] 然后,将该晶体稠密浆料传送至用于将来自结晶器浆料的硝酸锂晶体分离和脱水、以及用于使基本(largely,很大程度上)无固体的硝酸锂溶液返回至结晶器系统的装置。这样的装置可包括离心机,例如无孔转鼓沉降式、筛碗沉降式(screen-bowl

decanter)、锥形筛或推进器筛型 (pusher-screen type)。脱水的晶体物料被输送至下一阶段 (锂氧化物制造), 同时滤液、浓缩的硝酸锂溶液被返回至第二阶段蒸发器/结晶器 (未显示)。可获得硝酸锂晶体的“第二捕集”, 以添加至第一捕集的那些 (但取决于它们的纯度)。

[0167] 取决于来自该第二捕集结晶的残余液 (滤液/滤清) 的组成, 甚至可存在硝酸锂晶体的第三捕集。目的是使硝酸锂晶体的制造最大化并且使最终滤液/滤清中的锂值损失最小化。在一个实施方式中, 如果来自第二或第三捕集 (如果存在的话) 的晶体具有不足以与来自第一捕集的晶体共混的纯度, 或者仅它们的一部分可如此添加而不损害最终硝酸锂的纯度, 则来自这些后续捕集的晶体的一些或全部可再循环到由在进料至结晶子阶段之前的固-液分离阶段产生的硝酸锂浓缩溶液。为了清楚起见, 这种复杂度水平未在图2中阐明, 但应理解, “硝酸锂结晶”子阶段可包括这些特征中的一些或全部。

[0168] 所述蒸发/结晶子阶段还可包括用于处理滤液的侧物流 (泄流 (bleed-stream)) 或来自第二捕集 (或在一个实施方式中的第三捕集结晶) 的全物流的装置, 所述滤液通过用于使硝酸锂晶体脱水的分离装置产生。该处理装置总体上可留下连同残余的锂离子一起的富集钠和钾离子 (其浓度将持续增加, 除非使用该处理装置不时地移出这些金属) 的溶液。然后, 可通过添加一种或多种可溶性的碱金属的碳酸盐、优选地碳酸钠和/或碳酸钾而处理该浓缩溶液。在任一情况中, 可溶性碳酸盐的添加使大多数残留的锂值作为难溶性碳酸锂沉淀, 其然后可通过过滤和洗涤而被移出并且再循环, 包括到图2中的终止和分离阶段14。可通过蒸发残余水而将仍然含有一些残余锂离子的剩余溶液 (碱金属硝酸盐的共混物) 脱水, 以留下适合用作先前所述方法中的传热介质的碱金属硝酸盐的共混物, 包括通过中空刮板消化反应器的刮板。替代地, 该共混物可在别处找到客户, 例如, 用于在太阳能热发电站中储存太阳能, 以允许在没有直接日照的情况下进行发电。

[0169] 锂氧化物制造, 阶段18 (图2)

[0170] 在该阶段, 在图2中以附图标记18示出, 将来自硝酸锂制造阶段16的硝酸锂转化成锂氧化物。在这样的转化期间, 收集和使用所产生的尾气 (包括一氧化氮、二氧化氮和氧气) 以制造更多的硝酸; 即将它们转移至硝酸制造设备 (图2中的阶段22)。在先前所概述的实施方式中, 可首先将这些气体中的一些或全部引导至消化反应器, 在消化反应器中它们可与作为来自锂辉石的锂值的浸出剂的硝酸相似地起作用。相对于这些需求过剩的蒸气将被引导至图2中的硝酸设备22。

[0171] 更具体地, 将来自阶段16的分离装置的经脱水的硝酸锂晶体传送至搅拌且加热的容器 (例如有盖的、隔热 (绝缘) /带夹套的槽), 其中当硝酸锂晶体被添加至所述槽的较热的熔融盐内容物时, 对它们进行加热。所述槽的内容物被保持在足以将硝酸锂晶体熔化的温度 (至少达到 $\sim 260^{\circ}\text{C}$ 且典型地达到 $\sim 400^{\circ}\text{C}$ )。所述槽部分填充有熔融的硝酸锂, 使得当所述熔融的硝酸锂进入时, 硝酸锂晶体迅速熔化, 加入到所述槽的内容物。可通过如下维持所述槽的内容物的温度: 使碱金属硝酸盐的混合物连续地循环通过围绕槽的夹套, 然后通过对流加热器的管。可继而通过如下加热这些管: 从例如预处理阶段10的煅烧器离开的热的烟道气 (即离开煅烧器的烟道气可在 $\sim 800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ 的温度下), 和/或烟道气和单独地离开硝酸盐分解反应器18的蒸气。

[0172] 硝酸锂的预加热和熔化有助于将其进料至随后的硝酸锂分解反应器, 在其中硝酸锂之后能够更好地被分解以形成锂氧化物。

[0173] 将熔融硝酸锂盐的槽的内容物转移至硝酸锂分解反应器,在其中出于先前给出的原因,将熔融的硝酸锂进一步加热,优选地间接地,其中热的气流(其可通过例如天然气或任何其它合适的清洁燃料(包括含碳燃料)在空气中的燃烧而产生)不与硝酸锂形成接触。所述分解产生固体锂氧化物(Li<sub>2</sub>O-氧化锂)。

[0174] 可将另外的热直接加入到分解反应器中,作为补充不可避免的活性氮(当其循环通过设备时)损失所采取的步骤的结果:作为硝酸、作为硝酸锂和作为氮的氧化物(其继而用于重新构成硝酸)。先前概述了两种这样的实施方式:根据以上反应3)和4),无水气态氮在空气中的催化燃烧,以及在电弧中将空气加热至非常高的温度。

[0175] 所述分解反应器在最低~600℃、优选地~650℃以及高达~750℃的温度下操作。在这些温度下,硝酸锂分解形成锂氧化物,其在反应器的环境中,在窑内自然形成粒料。

[0176] 所述反应器放出包括二氧化氮和一氧化氮的氮的氧化物连同一些来自硝酸根离子的分解的氧气的气体流。还包含在该气体流中的是一些水蒸气以及来自氮的燃烧(或空气的电弧加热)的另外的一氧化氮和其它氮的氧化物。在其中锂氧化物分解反应器为间接加热窑的实施方式中,如果将该实施方式用于补偿活性氮损失,则尾气未被除了来自氮之外的燃烧产物污染。

[0177] 氢氧化锂制造阶段20(图2)

[0178] 在该阶段,在图2中以附图标记20示出,来自分解反应器的锂氧化物的一些或全部(取决于它的其它用途)首先通过添加和将其与适量的水共混而被转化成氢氧化锂。这可在熟化容器(例如连续搅拌的槽)中进行以产生氢氧化锂的浓缩溶液。

[0179] 然后将来自所述熟化容器的氢氧化锂的浓缩溶液传送至第二蒸发器/结晶器装置(例如还为机械蒸气再压缩型的)。在此,将所述溶液进一步浓缩,从而使氢氧化锂从该溶液结晶并形成结晶的氢氧化锂一水合物。如可合乎期望的,例如为了满足客户对氢氧化锂形式的锂化学品的需求,可对所产生的氢氧化锂一水合物晶体的量(作为进入结晶器单元的所有的氢氧化锂的一部分)进行控制。然后对得自蒸发器/结晶器的结晶的氢氧化锂一水合物的浆料进行分离和脱水以从作为水溶液保留的余量氢氧化锂产生高纯度的氢氧化锂一水合物晶体。分离和脱水装置可包括离心机,例如无孔转鼓或筛碗沉降式或连续锥形筛型,或者它可包括推进器或振动筛型离心机。

[0180] 尽管为了清楚起见未在图2中显示,但是氢氧化锂制造阶段20可另外包括用于干燥和从所产生的氢氧化锂一水合物晶体驱除结晶水的装置,以产生能够满足特定的市场规格的纯的无水氢氧化锂产品。干燥装置可包括全封闭式的中空刮板螺旋输送机,在其中热的熔融碱金属硝酸盐混合物可被循环通过中空刮板。氮气流在闭路的布置中循环通过该中空刮板螺旋输送机的空隙空间,由此氢氧化锂一水合物晶体被最终加热至超过160℃(例如,~180℃)的温度(足以驱除结晶水)。然后,可将所获得的纯的无水氢氧化锂研磨和包装成该方法/系统的产品。

[0181] 氢氧化锂结晶阶段20可进一步包括用于收集和储存在已移出氢氧化锂一水合物的晶体之后保留的饱和氢氧化锂溶液(即滤液/离心机滤清)的装置。所述滤液/滤清包括饱和的氢氧化锂的水溶液,其被收集在有益槽中。添加一点水(以及其它液体流)以稀释槽的内容物,使得不存在氢氧化锂从溶液持续结晶的风险。

[0182] 然后以适当的量输送(例如使用单独的泵从所述槽泵送)该溶液以在第一种情况

下再循环至终止和分离阶段14,从而实现终止子阶段中的消化/浸出产物中的任何残留/过剩/过量硝酸的pH中和,并且使原始含水液体中存在的镁离子作为不溶性氢氧化镁沉淀。在第二种情况下,可将另一部分溶液输送至(图2中的洗涤阶段24的)烟道气洗涤器,在其中通过将其转化成难溶性碳酸锂而将它用于吸收/捕获包含在烟道气等中的二氧化碳。

[0183] 硝酸制造阶段22(图2)

[0184] 在该阶段,在图2中以附图标记22示出,可将来自硝酸锂的分解的尾气传送至“硝酸设备”。还可将在焙烧段(图2中的第12号)(中空刮板输送机)中蒸馏出的过量硝酸和水蒸气传送至该硝酸设备。该硝酸设备可采取一个或一系列吸收塔的形式,例如在常规的奥斯特瓦尔德法硝酸设备中所使用的那些。

[0185] 在所述硝酸设备(其操作对于参与通过奥斯特瓦尔德法的硝酸的商业生产的人员来说是熟悉的)中,尾气和蒸馏的蒸气被吸收在连续冷却的硝酸在水中的溶液的循环物流中以制造更多的硝酸,其适合于再循环至消化/浸出反应器。这产生适合在消化/浸出反应器中使用的浓硝酸溶液(优选地至少60%的酸)。将由氨在空气中的催化燃烧(在硝酸锂分解子阶段)形成的氮的氧化物添加到所产生的硝酸的总量,并且以这种方式,来自总方法的硝酸损失(由例如尾料的不完全洗涤或在硝酸设备中的氮氧化物向硝酸的不完全转化引起的)可得到补偿。

[0186] 洗涤器阶段24(图2)

[0187] 在该阶段,在图2中以附图标记24示出,用在氢氧化锂制造阶段20中制造的浓缩的氢氧化锂溶液的余量洗涤包含二氧化碳的经过滤的烟道气。虽然烟道气主要在硅酸盐矿物的热处理期间以及由在间接燃烧的硝酸锂分解窑中燃烧的天然气(其得到更洁净的烟道气)产生,但是二氧化碳也可为外部来源的。通过将二氧化碳转化成难溶性碳酸锂,循环的溶液吸收/捕获包含在烟道气等中的二氧化碳。

[0188] 所述烟道气洗涤器可采取主要为空腔的形式(例如塔),通过其浓缩的氢氧化锂溶液经由喷雾储存器(banks of sprays)且以相对高的体积速率被循环和分配。氢氧化锂与存在于所述烟道气中的二氧化碳反应,并且在该过程中被转化成碳酸锂。由于其是难溶的,因此它的大部分从溶液沉淀,将循环的洗涤介质转化成在富含氢氧化锂的水相中的碳酸锂浆料。

[0189] 碳酸锂制造阶段26(图2)

[0190] 在该阶段,在图2中以附图标记26示出,对沉淀的碳酸锂晶体进行分级以移出一部分在循环通过烟道气洗涤器的富含氢氧化锂的浆料中连续形成的沉淀的碳酸锂晶体。

[0191] 在一个实施方式中,富含氢氧化锂的水相中的碳酸锂浆料被泵送通过旋液分离器或旋液分离器的储存器。旋液分离器的套管(spigot)产物(底流物流)包含碳酸锂晶体的较粗尺寸级分的稠密浆料,其可在例如无孔转鼓沉降式离心机中或在旋转鼓式真空过滤器装置中进一步从它们相关的溶液分离(即,脱水和洗涤干净)。

[0192] 来自于旋液分离器的储存器的液相(氢氧化锂溶液)的余量(溢流物流)(包括悬浮于其内的较细的碳酸锂晶体),连同从较粗尺寸的碳酸锂的稠密浆料分离的溶液(即,作为脱水和洗涤的结果)一起被再循环通过洗涤器阶段24的烟道气洗涤器。

[0193] 将控制器装配至旋液分离器以改变它们的套管的有效直径,从而允许根据需要对套管和溢流物流之间的体积分流(volumetric split)进行调整。

[0194] 碳酸锂干燥阶段26(图2)

[0195] 在该阶段,在图2中也以附图标记26示出,随后将经分离的硝酸锂晶体的较粗尺寸级分干燥并包装为合适的(例如,纯的)该方法/系统的碳酸锂产品。

[0196] 锂金属制造阶段28和30(图2)

[0197] 图2显示适合于由锂氧化物制造锂金属的两个子阶段。再次地,这种方法/系统的独特特征是在于以这种方便的方式制造锂氧化物。

[0198] 在一种实施方式(子阶段28)中,将锂氧化物与化学计量过量的由非常低灰分(低于0.5%惰性固体)的煤形成的粉状焦炭共混,并形成团块或粒料,优选地不依赖于粘合剂(无粘合剂的团块)。根据需要将该团块进料至耐火加衬的容器(子阶段28)中,在其中可通过电能(以在碳电极和团块或粒料物料之间撞击的电弧的形式、或通过感应加热、或通过这些方法的组合),将内容物加热至约2,000°C的温度。在这些条件下,团块/粒料中的碳将锂氧化物还原成锂金属,其在主要条件下以蒸气的形式产生。继而,根据以上反应7),碳被氧化成一氧化碳(气体)。

[0199] 然后,将蒸气相的锂和一氧化碳的共混物传送通过收缩-扩散喷管到达另一容器(子阶段30),其在一个实施方式中包括一个或多个旋风分离器。该容器的内部压力基本维持在低于还原炉的内部压力。在通过喷嘴时,压力的突然降低将蒸气相共混物加速至超音速,并且在毫秒内发生膨胀,使混合物骤冷至远低于锂金属的冷凝温度的温度,并且低于其中存在发生逆反应(即一氧化碳还原回到碳并且锂金属氧化成锂氧化物)的风险的温度。在~300°C至~400°C范围内的温度是合乎期望的,因为锂金属保持在液态。锂金属收集在旋风分离器的壁上(并且可存在串联操作的超过一级的旋风分离器)并作为底流流至旋风分离器套管,由此实现锂与一氧化碳的分离。在一个实施方式中,基本上不含锂的一氧化碳可用作硅酸盐矿物预处理子阶段(图2中的阶段10)中的燃料,部分抵消天然气需求。当一氧化碳燃烧时,存在于一氧化碳气流中的痕量锂金属将立即转化为锂氧化物,然后转化为碳酸盐。

[0200] 在图2中所示的整个方法和系统中可包括其它单元操作,其与良好的工程实践一致(符合),特别地,用于提供服务和公用事业、余热的有效利用、水的保护、以及所有废物流的最小化。

[0201] 方法&系统的实施方式(图3A和3B)

[0202] 通过其可能实施的实例的方式,图3A和图3B示意性地描绘了用于从含锂的硅酸盐矿物收取锂的方法和系统的具体实施方式。

[0203] 在图3A中,将作为包含平均10重量%水的滤饼的 $\alpha$ 锂辉石进料至以天然气为燃料的回转窑1的形式的第二反应器,其在约1,050°C的内部温度下操作,如对于将 $\alpha$ 锂辉石“烧爆”成更具反应性的 $\beta$ 形式所需要的。过高的温度使固体遭受玻璃化的风险,所述玻璃化使其对被硝酸浸出具有耐受性。

[0204] 大多数来自煅烧器1的经煅烧的 $\beta$ 锂辉石产物(被通过回转窑的热的气体和固体的逆流流动部分地冷却)传送至风扫干式研磨机(*air-swept dry grinding mill*)2,例如通常用于研磨(粉碎)煤和其它相对软的岩石(例如石灰石)的辊式或台式磨机。

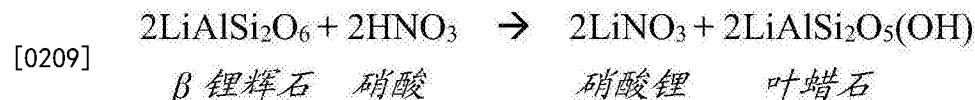
[0205] 热的燃烧气体包含余量的来自煅烧器1的经煅烧的 $\beta$ 锂辉石产物。将这些气体传送通过一个或多个对流型熔融盐加热器3,以将碱金属(锂、钠和钾)硝酸盐的共混物加热至约

400℃的温度。熔融的碱金属硝酸盐的流被用作加热器3中的传热介质。如下所述,熔融的硝酸锂可在整个设备中的多个位置处使用。尽管未示于图3A中,但是然后,通过如下将仍然热的气体进一步冷却:将它们传送通过余热锅炉以产生在该方法的其他地方使用和(在一个实施方式中)用于发电的高压蒸汽。结果,来自煅烧器1的热燃烧气体首先在对流的熔融盐加热器3中被部分冷却,并在初级空气加热器5中被进一步冷却,在初级空气加热器5中它们的一些更多的显热被转移至预定用作煅烧器1中的燃烧空气的环境空气。

[0206] 经冷却的来自初级空气加热器5的燃烧气体通过将它们传送通过织物过滤器站6而被清除它们所负载的烟尘(经煅烧的β-锂辉石的较细尺寸部分)。在站6移出的经煅烧的β-锂辉石固体被气动地转移(使用空气作为载体)以加入来自煅烧器1的经煅烧的β-锂辉石的主流,并且之后传送至研磨机2。使用来自空气预热器5的加热的空气,将经研磨煅烧的β-锂辉石固体传送至集尘旋流器(dust cyclone)8的储存器,在其中使这些固体与用于传输它们的空气分离。将这种此时经加热的空气输送至煅烧器1中以用作燃烧空气。

[0207] 将集尘旋流器储存器8的稠密化(densified)底流(经煅烧的β-锂辉石固体)传送至搅拌机混合器9,以与来自硝酸设备7(图3B上)的浓硝酸共混以形成包含约60重量%或更高的不溶性固体(经煅烧的β-锂辉石)的“干糊”。添加的硝酸的量超出将锂辉石中所有的锂转化成硝酸锂所需的硝酸的量(化学计量的量)。在该实施方式中,硝酸和经煅烧的锂辉石之间的反应在升高的压力下进行;其它实施方式可采取大气压力。

[0208] 然后将糊料传送至消化反应器11,其采取完全封闭且能够在升高的压力下操作的中空刮板反应器的形式。通过正排量泵10如适当配置的Putzmeister™(或等效的)液压活塞泵(在一个实施方式中,在单个单元内组合在线搅拌混合器9和泵10)而实现压力。来自集尘旋流器8的仍然热的经煅烧固体将它们的热转移至所述糊料,将其加热至反应器10的工作温度。在反应器10中,在升高的压力如~10巴和~170-200℃温度的普遍条件下,使硅酸盐矿物矿中的锂值依照下面的反应浸出。



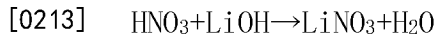
[0210] 使熔融的碱金属硝酸盐/亚硝酸盐的共混物循环通过中空刮板,其温度被调整成保持消化糊料中的适当温度。实际上,由于以上反应是放热的,所以熔融盐共混物在其通过反应器的刮板的过程中将被加热。

[0211] 在通过消化反应器11中,随着硝酸转化为硝酸锂,糊料进一步被干燥成饼,并且任何未反应的硝酸加上任何水作为蒸气被蒸馏出。以这种方式,从所述饼驱除大部分过剩游离酸,因此大大减缓了(如果不完全停止的话)继续浸出铝和其它杂质贱金属如三价铁、镍、钴等的趋势。来自消化反应器11的富含硝酸的蒸气被输送到硝酸设备7(图3B上显示)。一旦在那里,则允许它们膨胀至大气压力(在一个实施方式中)通过喷射器,其还用于共混和部分冷却从锂氧化物分解反应器18传送至硝酸设备的气体。

[0212] 在压力下的来自消化反应器11的干燥产物进入闸斗(lock-hopper)装置(图3A中未示出)以将其压力降至大气压。尽管仍完全封闭,但此时将固体用包含适量的氢氧化锂和碳酸锂(两者均为在该方法中稍后制造的产物)的水溶液浆化。在图3A上所示的实施方式中,在一系列三个有盖槽(称为浸出槽12)的第一个中将固体浆化。添加的水量足以使所有的可溶性物种进入溶液中,特别是硝酸锂,并且得到可容易泵送的浆料。在溶液中存在于该



水中的强碱性氢氧化锂用于中和在如下之后保留的任何过量的硝酸：即根据反应(1)，可浸出的锂辉石中的锂值在普遍条件下已被转化为硝酸锂并且过剩的硝酸已被蒸馏出。中和反应可如此书写：



[0214] 看到，该反应的产物为更多的硝酸锂，以加入由主消化反应得到的硝酸锂。

[0215] 如果不中和或以另外的方式除去该过量的酸，则它将倾向于继续侵蚀这时已贫瘠的锂辉石，可能导致被浸出并转化成可溶性盐、因而以溶解状态存在于水相中的铝、硅和任何贱金属(任何过渡金属，包括但不限于铬、锰、铁、钴和镍)、和碱土金属(特别是镁和钙)的量增加。所添加的氢氧化锂的量足以将pH值提高至温和碱性，即在8和11之间的pH值。在浸出槽12中，在来自消化反应器11的固体物料中存在的高度可溶性硝酸锂溶解于与其共混形成浆料的水中，所述浆料由主要的硝酸锂和贫瘠固体的浓缩溶液组成。

[0216] 存在于所添加的水中的氢氧化锂还用于通过如下从溶液清除镁值(它们将作为硝酸镁存在)：将它们作为氢氧化镁沉淀，氢氧化镁在普遍条件下基本上不溶于水。此外，存在于溶液中的碳酸根离子(包括来自在用于使来自消化反应器11的固体浆化的水溶液中一些碳酸锂的存在)将用于通过如下从溶液清除钙值(它们将作为硝酸钙存在)：将它们作为碳酸钙沉淀，碳酸钙在普遍条件下基本上不溶于水。还在图3A中示意性地显示的是用于将空气喷射到各浸出槽中的设施。该空气主要用于将存在于水相中的任何亚硝酸根离子氧化为硝酸根离子(将简化随后的硝酸锂纯化过程并且使之变得更有效的步骤)：



[0218] 将浸出槽12的内容物泵送至固-液分离阶段。如图3A中示意性地显示的，这采取旋转鼓式真空过滤器15的形式，但同样可能的是可使用水平带式真空过滤器。过滤阶段将滤饼的固体浓度提高至最多~85重量%，并且借助于热的洗涤水，基本上所有的可溶物(包括所有可溶性锂值)从该滤饼洗出。因此，滤液将包含基本上所有的从锂辉石精矿浸出的锂值，但这时作为可溶性硝酸锂。基本不含可溶性形式的锂的滤饼最少可安全地安置以长期储存(即尾料)。该饼也可用作制造波特兰水泥的原材料，但可能的是到目前为止对于它可发现更有吸引力的市场，因为大部分氧化铝和二氧化硅值可作为水合的硅酸铝矿物叶蜡石存在，它们因其类沸石特性而在许多行业中受到重视。

[0219] 滤液(其也可被称为母液)被转移(例如通过泵、管道和储罐，为清楚起见图3A中未示出)至硝酸锂结晶器13中。在图3A所示的实施方式中，该结晶器13基于机械蒸气再压缩的原理，其中在亚大气压力下进行蒸发，并且其中蒸气被再压缩以在加热的列管(出于清楚的原因，图3A中未示出的蒸发容器的内部部分)中再使用。在列管中冷凝的水蒸气被冷凝和收集以作为纯的工艺用水在该方法的其它地方再使用，特别地用于收取在尾料过滤单元15中形成的滤饼中的锂值。结晶器13的主要产物是硝酸锂饱和溶液中的硝酸锂晶体(可能具有也在溶液中的少量杂质)的浆料。在操作期间，将该浆料循环通过结晶器13。从该主要的循环流取出一部分该浆料并将其送至离心机14，例如无孔转鼓沉降式、或筛碗沉降式、或连续锥形筛型、或推进器或振动筛型的离心机。设置将晶体浆料取出并进料至脱水离心机的质量流速，使得晶体制造(作为来自离心机14的饼)的质量速率与将新的硝酸锂溶液进料至结晶器13的速率相匹配。

[0220] 为清楚起见未在图3A上显示的是包含在标记为硝酸锂结晶器13的单元操作中的

另外的设备和仪器项。例如,可存在第二个或甚至第三个结晶器效应(effect)(以及对于各效应,晶体脱水离心机),其中使通过离心机14去除其硝酸锂晶体(“第一捕集”晶体)成分的溶液经受进一步的浓缩和另外的硝酸锂的结晶(产生第二和可能的第三捕集),和通过相关离心机形成的晶体的分离,留下其大部分锂值已作为结晶硝酸锂被移出的残余溶液。可预计在第二和第三捕集中获得的硝酸锂晶体的纯度比对于第一捕集的低。如果任何值降到纯度规格之下,则可通过将它们添加到来自尾矿过滤单元15的母液将它们再循环。然而,预计从来自所有蒸发器/结晶器效应的产物晶体浆料分离的合并的晶体物料的纯度足以确保满足最终的产品品质规格。

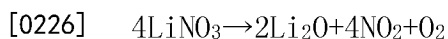
[0221] 接着,残余液体中的其它可溶性盐、特别地钠离子和钾离子的浓度将随着通过硝酸锂结晶器13的第一、第二和(如果存在的话)第三蒸发器/结晶器效应而继续升高。用于在残余的碱金属硝酸盐浓缩溶液中收取另外的锂值的进一步处理可为合理的。例如,碳酸钠(苏打灰)和/或碳酸钾可作为溶液添加以将大部分残余的锂作为难溶性碳酸锂沉淀。随着碳酸钠的添加,反应是:



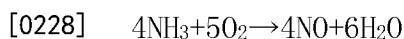
[0223] 可通过常规的固-液分离方法例如通过真空过滤和使用热水的洗涤移出碳酸锂沉淀。取决于其品质和纯度,可将该碳酸锂添加至最终的碳酸锂产品,或可将其再循环至消化反应器11。硝酸钠(替代地硝酸钾,如果使用碳酸钾代替碳酸钠的话)将仅仅加入到已经存在于贫瘠溶液中的硝酸钠(和/或钾)。得到的残余溶液将是硝酸锂、硝酸钠和硝酸钾的混合物;后者的比例可通过简单选择选定用于沉淀锂值的碳酸钾和碳酸钠的比例来调整。一旦蒸发至干燥并加热至高于共混物的熔点,则该共混物可被尤其是具有储存的太阳能热发电设备(例如化学电池)的操作者重视。正是这种共混物可在方法/系统中用作消化反应器11以及如前所述的其它地方中的传热介质。

[0224] 将来自 $\text{LiNO}_3$ 脱水离心机14(图3A)的硝酸锂晶体的脱水物料输送至熔融硝酸锂储存槽16(图3B)。通过将一些如前所述制造的熔融硝酸盐共混物循环通过围绕储存槽16的夹套,将该槽的内容物保持在接近 $400^\circ\text{C}$ 。在这样的温度下,盐为透明无色且可高度移动的液体。进入储存罐16并且之后落入熔融的硝酸锂中的硝酸锂晶体很快熔化以加入熔融的硝酸锂物料。

[0225] 根据需要将熔融的硝酸锂转移至锂氧化物焙烧器18,在其中将晶体迅速加热至超过 $600^\circ\text{C}$ 、理想地 $\sim 750^\circ\text{C}$ 的温度。在图3B中显示的实施方式中,该焙烧器采取间接加热的回转窑的形式。天然气在窑壳体的外部燃烧,窑壳体由耐热不锈钢如310型制成。一旦喷射或以其它方式分配在窑中的翻滚的固体(其将主要是锂氧化物)之上的熔融硝酸锂接触固体,则其迅速被加热,并且在该过程中它分解形成锂氧化物,其中根据以下反应放出二氧化氮和氧气:



[0227] 在图3B中,无水氨和空气的混合物显示为在装配有铂-铑催化剂的燃烧器17中燃烧,于是燃烧产物,即水蒸气、一氧化氮和贫氧空气,与来自硝酸锂的分解的一氧化氮和氧气共混。可将氨在空气中的催化燃烧的反应写成:



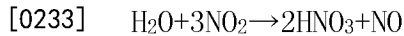
[0229] 燃烧的氨量取决于作为如下的结果而需要补充的活性氮的量:即经过该封闭过程

的正常运行的硝酸和其它形式的活性氮的损失。

[0230] 冷却(例如,通过图3A中所示的冷却器)时的一氧化氮与存在于燃烧气体中的游离氧气化合以形成二氧化氮:



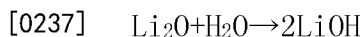
[0232] 二氧化氮,连同由根据反应(5)的硝酸锂的分解形成的二氧化氮,加上水和游离的氧气,加上来自干燥器11的尾气,被传送至硝酸设备,在其中它们全部化合形成硝酸,其中随后形成的一氧化氮根据先前反应氧化成二氧化氮:



[0234] 硝酸设备7可源自在从氨开始的奥斯特瓦尔德法硝酸设备的设计和建造方面有经验的公司。然而,将不需要以与反应(6)所呈现的相同的方式形成氮的氧化物的氨的催化燃烧所需的大多数基础设施(除了以大大缩简的形式-即仅针对小燃烧器17中的氨的燃烧)。

[0235] 硝酸设备7由一个或多个串联布置的塔组成,其各自装配有筛板或泡罩(bubble caps),经冷却的硝酸和水的混合物连续地循环通过该设备。其迅速吸收二氧化氮和氧气,以形成更多的硝酸,其浓度在稳态条件下可为例如~60%浓度的酸或更高(优选的产品为至少68%的硝酸)。硝酸设备7还可包括单独的蒸馏塔(为清楚起见未在图3B中显示),在其中该设备中产生的相对稀的硝酸被分成两个物流:浓酸(标称68%的硝酸)物流,和含很少(如果有的话)硝酸的水性物流,其可在该设备中的其它地方被用作工艺用水。以适当的速率取出酸并将其转移至储存槽(图3B中未显示),可根据需要将其从该储存槽泵送至消化反应器11。

[0236] 将在锂氧化物焙烧器18中形成的锂氧化物(氧化锂)通过如下在窑段中部分冷却:首先安排一些燃烧空气(即,将在窑的上游段中用于支持天然气的燃烧的空气)通过窑本体的外壳,由此冷却通过其内部的固体。然后将部分冷却的纯的锂氧化物(氧化锂)小球在锂氧化物熟化器19中淬火。在这方面,将受控体积的蒸馏水添加到熟化器19(包括例如来自蒸发器/结晶器13的冷凝物),于是它转化为氢氧化锂:



[0238] 该过程是强烈放热的,因此可使用循环冷却水(图3B中未显示)来连续冷却该容器。添加至储存槽19的水的量足以溶解所需量的锂氧化物并使其根据反应(9)全部转化成氢氧化物,并使该氢氧化锂完全进入溶液中以形成近饱和的氢氧化锂溶液。

[0239] 然后将该近饱和的氢氧化锂溶液转移至氢氧化锂结晶器20(其在图3B所示的实施方式中还示意性地显示为机械蒸气再压缩型)。在此,将一些水蒸气蒸发掉,这导致在此时饱和的氢氧化锂溶液的悬浮体中形成一些氢氧化锂一水合物 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶体。仔细地控制蒸发掉的水的量,使得所产生的氢氧化锂一水合物晶体的量匹配于为满足对其特别的既定(contractured)需求所需要的氢氧化锂的量。将适当比例的该浆料从结晶器20取出并送至离心机21。在图3B的实施方式中,所述离心机是连续锥形筛型的,但是其可为无孔转鼓沉降式、或筛碗沉降式、或推进器或振动筛型的。

[0240] 可进一步处理(通过为清楚起见未在图3B中显示的设备)由离心机产生的固体结晶饼。首先,可将其干燥,然后包装以进行派送。替代地,可使用本领域技术人员已知的方法对其进一步加热以驱除掉结晶水。例如,通过使用减压条件和通过加热至至少160°C的温度以驱除掉结晶水,从而产生无水锂水合物产物。可将蒸馏掉的水蒸气收集和冷凝以产生另

外的纯工艺用水,以供在总方法中的其它地方使用。

[0241] 在另一有盖槽22中收集离心机滤清/滤液,即饱和的氢氧化锂水溶液,在其中添加少量的工艺用水(加上也进入槽22的其它液体物流)以稀释该溶液,使得不存在氢氧化锂从溶液持续结晶的风险。如下使用单独的泵从该槽22泵送氢氧化锂溶液:

[0242] ●至浸出槽12(图3A),以足以中和来自干燥器11的产物物流中的任何残留的过剩硝酸的量,即足以将浸出槽12内的pH值提高到8和11之间的量;

[0243] ●余量,至烟道气洗涤器30,使用泵23,在其中它用于吸收包含在烟道气中的二氧化碳并由此转化为碳酸锂。

[0244] 在循环通过洗涤器30的相对浓缩的氢氧化锂溶液和包含在烟道气中的二氧化碳之间的反应可被写成:

[0245]  $2\text{LiOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

[0246] 将循环浆料(通过泵23来保持循环)的温度保持在高于60°C、优选地80°C的温度以确保不形成碳酸氢锂。碳酸锂比氢氧化锂难溶得多,因此大多数根据反应(10)形成的碳酸锂作为纯的碳酸锂晶体从溶液沉淀。这些作为氢氧化锂溶液中的碳酸锂浆料的组分(加上也在溶液中的一些碳酸锂)循环通过洗涤器30。在这样的循环期间,碳酸锂晶体倾向于在尺寸上生长。当浆料循环时,它穿过分级装置,即 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 晶体分级器24,在图3B中示意性地显示为分级出较大晶体、将它们浓缩成作为套管产物的稠密浆料的旋液分离器。将包括大部分溶液和较细的碳酸锂晶体的剩余浆料经由接收槽22返回至洗涤器30。

[0247] 将所述套管产物传送至 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 晶体脱水装置25,其在一个实施方式中为无孔转鼓沉降式离心机(或在图3B所示的实施方式中,为真空鼓式过滤器)。如在对客户的销售条款下所要求的,对所产生的纯的碳酸锂的固体饼进行干燥、研磨和包装。

[0248] 可将余量的锂氧化物转化为锂金属。除了该方法方便地制造锂氧化物(碳热还原过程的主要前体)的事实之外,要使用的具体技术将涉及已经在别处(例如在US 9,090,954、或潜在地US 4,147,534、以及US 4,200,264中)公开的设备和方法。

[0249] 其它变型

[0250] 应理解,锂辉石的特性,无论是原始的( $\alpha$ )或活化的( $\beta$ )的形式,可在如下的程度上不同:对以上方法和系统的变化可为适当的。在整个方法中可包括其它单元操作,其符合良好的工程实践,特别地,用于提供服务和公用事业、余热的有效利用、水的保护、以及所有废物流的最小化。

[0251] 在所附的权利要求中,并且在前面的描述中,除非在由于语言表达或必要的暗示而上下文需要另外的方式时,否则词语“包括(comprise)”及变型如“包含(comprises)”或“含(comprising)”在包含性的意义上使用,即表示存在所述特征但不排除存在或添加其它特征。

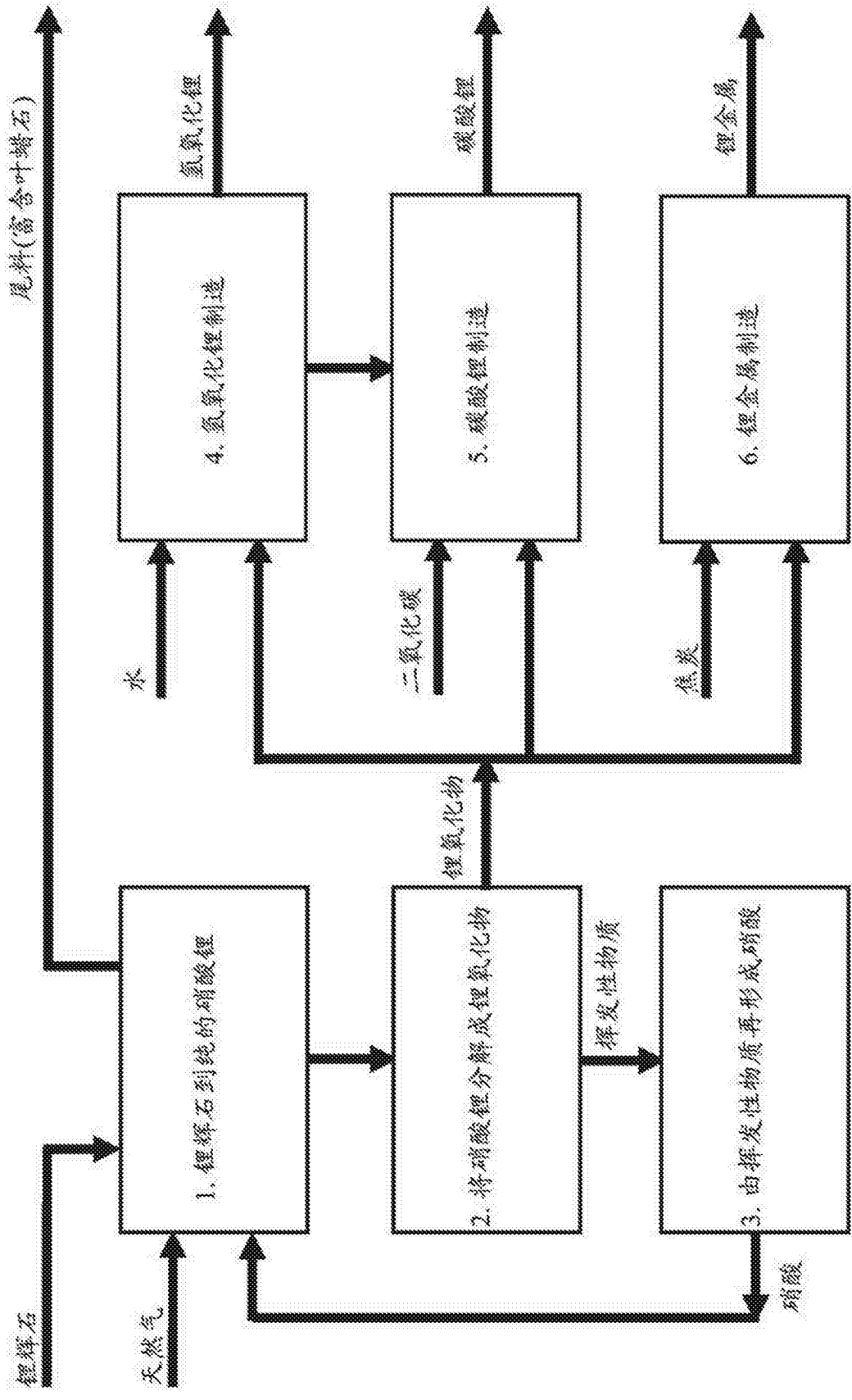


图1

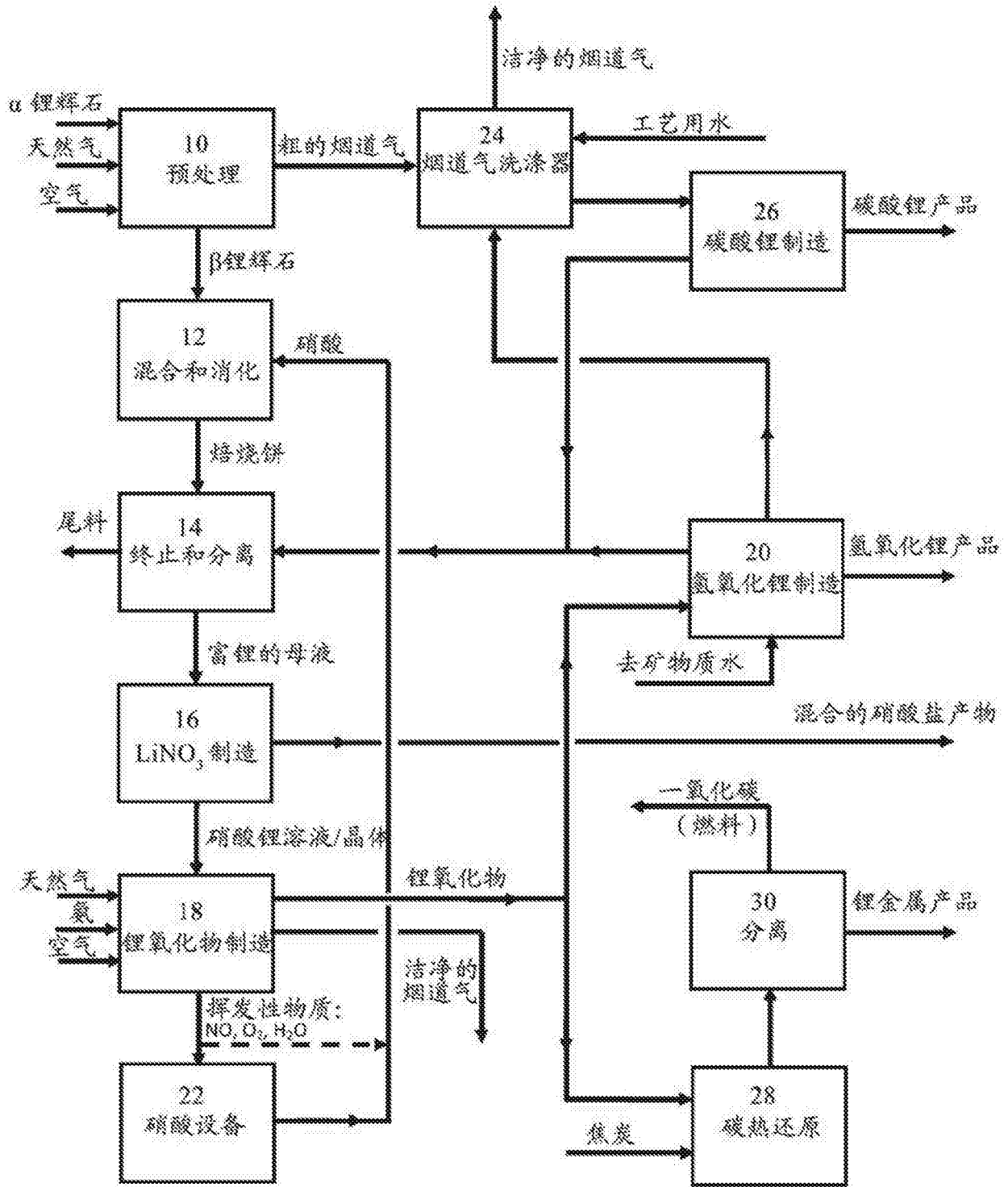


图2

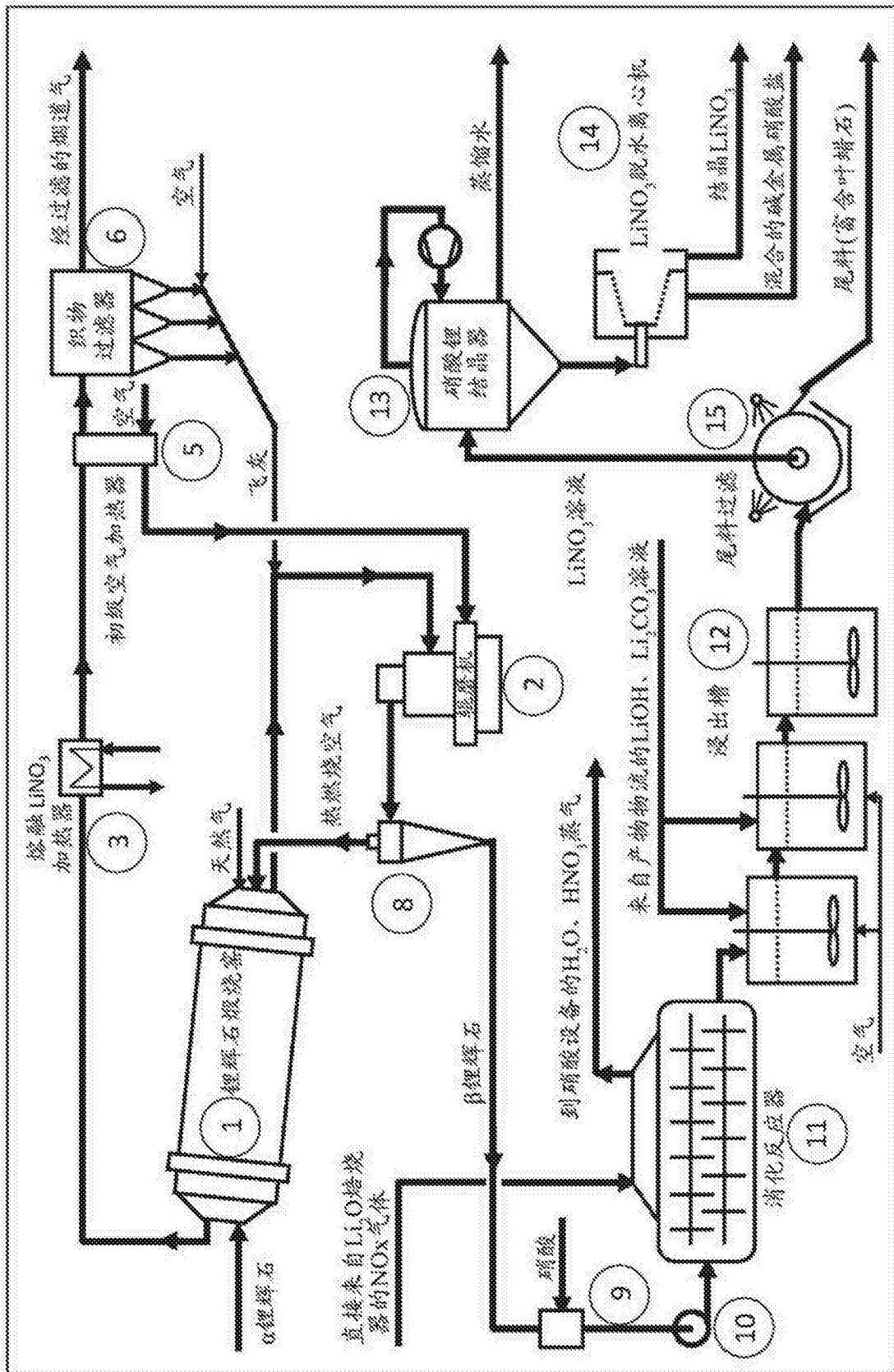


图3A

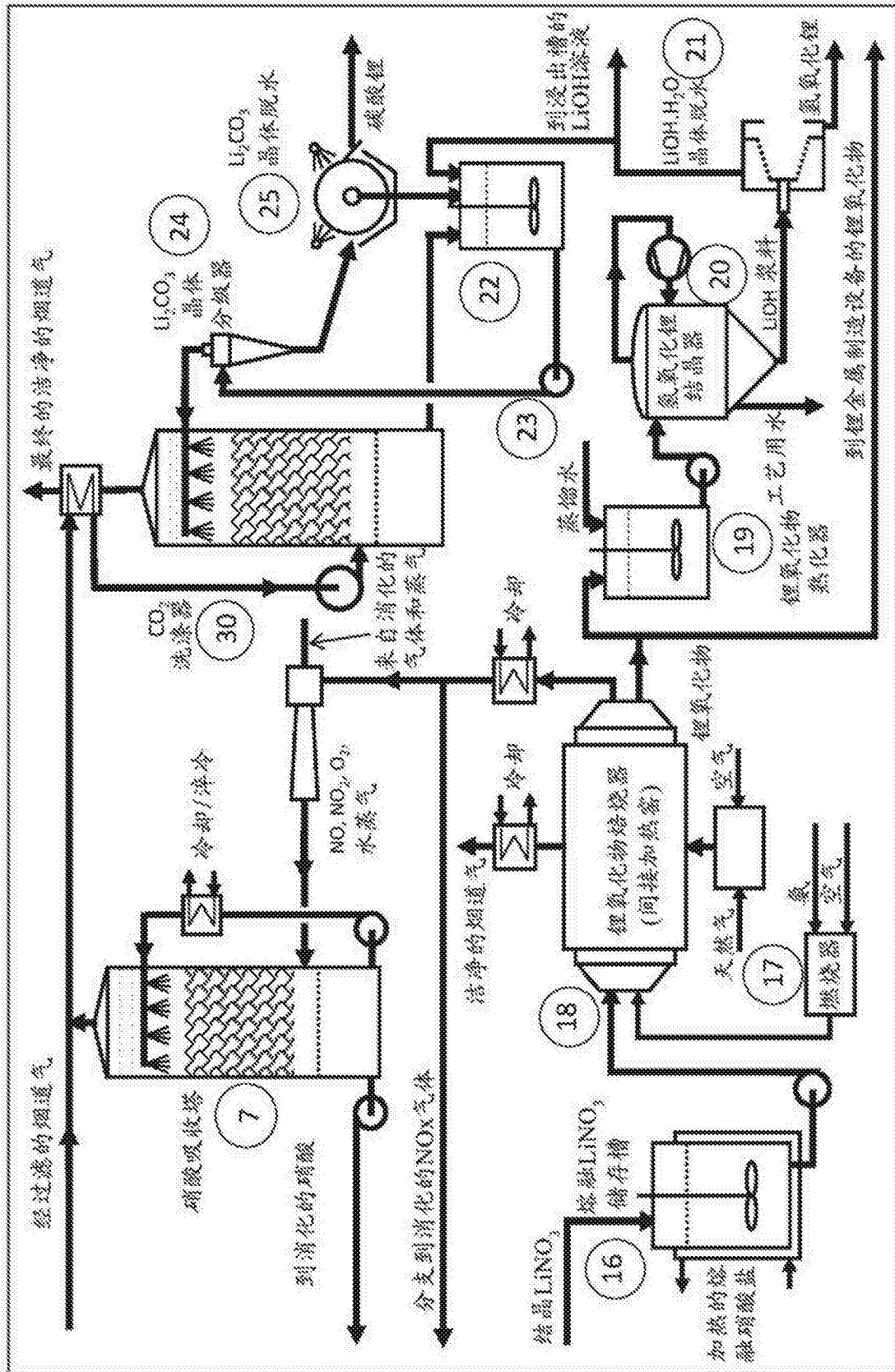


图3B



1. 用于从含锂的硅酸盐矿物收取锂的方法,所述方法包括:  
混合所述硅酸盐矿物与硝酸;  
使混合物经受浸出过程,该浸出过程具有使得所述硅酸盐矿物中的锂值作为硝酸锂从所述硅酸盐矿物浸出的条件。
2. 根据权利要求1的方法,其中所述浸出过程的条件包括增加的浸出过程的温度和/或压力以加速锂值作为硝酸锂从所述硅酸盐矿物浸出,但使得所述硅酸盐矿物中的非锂值倾向于不从所述硅酸盐矿物浸出。
3. 根据权利要求1或2的方法,其中所述浸出过程的条件包括使所述硅酸盐矿物在化学计量过量的硝酸中反应受控的时间,其中所述受控的时间通过以下被终止:
  - (i) 中和残余的游离硝酸;和/或
  - (ii) 加热浸出产物以将过量的硝酸连同水一起作为蒸气蒸馏。
4. 根据权利要求3的方法,其中在(i)中通过如下中和残余的游离硝酸:使作为用于收取锂的方法的一部分产生的碱性锂化合物的一部分再循环,其中再循环的碱性锂化合物包括 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 的一种或多种。
5. 根据权利要求3或4的方法,其中在(i)中,将得自所述浸出过程的浸出产物物料传送到固-液分离阶段,在固-液分离阶段中使所述浸出产物物料中的固体从包括硝酸锂的溶液分离,其中将所述固体作为尾料从该过程分离。
6. 根据权利要求3的方法,其中在(ii)中在干燥阶段中将过量的硝酸和水蒸气作为蒸气蒸馏出,并且其中收集蒸馏的硝酸和水蒸气以在所述浸出过程中再利用和/或以用于使硝酸再生。
7. 根据权利要求3-6任一项的方法,其进一步包括结晶阶段,在结晶阶段中由所述浸出过程产生的硝酸锂溶液被浓缩和结晶以形成相对纯的结晶 $\text{LiNO}_3$ 。
8. 根据权利要求7的方法,其中使结晶 $\text{LiNO}_3$ 从溶液分离,例如通过离心,并且其中在导致 $\text{LiNO}_3$ 分解成 $\text{Li}_2\text{O}$ 并使得产生包括氮的氧化物的气体流的温度下使经分离的结晶 $\text{LiNO}_3$ 经受热分解过程。
9. 根据权利要求8的方法,其中所述热分解过程包括 $\text{LiNO}_3$ 的间接加热,例如通过在过量空气中的氮的催化燃烧,其中收集气体流以在所述浸出过程中再利用和/或以用于使硝酸再生。
10. 根据权利要求8或9的方法,其中将 $\text{Li}_2\text{O}$ :
  - (a) 在熟化阶段中用水熟化以将 $\text{Li}_2\text{O}$ 转化成 $\text{LiOH}$ 并使 $\text{LiOH}$ 溶解在溶液中;
  - (b) 转化为锂金属,例如通过碳热还原过程。
11. 根据权利要求10的方法,其中使来自(a)的 $\text{LiOH}$ 溶液经受进一步的结晶阶段,其中 $\text{LiOH}$ 溶液被浓缩和结晶以形成结晶的氢氧化锂一水合物 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,然后使结晶的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 从溶液分离,例如通过离心。
12. 根据权利要求11的方法,其中将从结晶的氢氧化锂一水合物分离的氢氧化锂溶液用于如下的一个或两个:
  - 再循环至浸出过程以用于终止所述硅酸盐矿物与硝酸的反应,所述氢氧化锂溶液中和残余或剩余的游离硝酸;
  - 洗涤来自过程尾气的二氧化碳,由此产生富含碳酸锂的物流,其中一部分该物流包含

固体形式的碳酸锂。

13. 根据权利要求12的方法,其中将固体形式的碳酸锂分离和分级,由此较粗级分形成所述方法的碳酸锂产物,并且由此将较细级分与所述物流一起再循环以洗涤二氧化碳。

14. 根据前述权利要求任一项的方法,其中在混合所述硅酸盐矿物与硝酸溶液之前,将所述硅酸盐矿物预处理以活化其中的锂值,其中所述预处理包括热处理如煅烧或焙烧、或者机械处理如碾磨或精细研磨。

15. 用于从含锂的硅酸盐矿物收取锂的系统,该系统包括浸出反应器,在浸出反应器中所述硅酸盐矿物和硝酸的混合物经受使得所述硅酸盐矿物中的锂值作为硝酸锂从所述硅酸盐矿物浸出的条件。

16. 根据权利要求15的系统,其中所述浸出反应器包括:

(i) 压力容器如高压釜,并且其中用于浸出的条件包括升高的温度和压力;或

(ii) 消化反应器如中空刮板螺旋输送机,并且其中用于浸出的条件包括升高的温度、但是大气压。

17. 根据权利要求16的系统,其进一步包括中和容器,在中和容器中得自所述浸出反应器的硝酸锂水相被包括碱性锂化合物的再循环产物中和。

18. 根据权利要求17的系统,其进一步包括固-液分离阶段如过滤装置,在该阶段中来自所述浸出反应器的固体从硝酸锂水相分离,其中所述固体作为过程尾料被分离。

19. 根据权利要求18的系统,其进一步包括结晶器,在该结晶器中硝酸锂溶液被浓缩和结晶以形成结晶 $\text{LiNO}_3$ 。

20. 根据权利要求19的系统,其进一步包括加热的储存容器,在该加热的储存容器中结晶 $\text{LiNO}_3$ 被加热至熔融状态。

21. 根据权利要求20的系统,其进一步包括热处理单元如焙烧器,所述热处理单元配置成在使熔融 $\text{LiNO}_3$ 分解成固体 $\text{Li}_2\text{O}$ 的温度下操作。

22. 根据权利要求21的系统,其进一步包括在其中固体 $\text{Li}_2\text{O}$ 和碳源的共混物被加热的碳热还原炉,随后是在其中所得的锂金属被冷凝的急冷装置如收缩-扩散喷管。

23. 根据权利要求15-22任一项的系统,其进一步包括硝酸设备,其中包含氮的氧化物和/或硝酸蒸气的气体流被传送至所述硝酸设备以产生用于所述浸出反应器中的硝酸。

24. 根据权利要求19的系统,其进一步包括洗涤容器,在该洗涤容器中使用通过用水熟化结晶 $\text{LiNO}_3$ 而产生的氢氧化锂溶液洗涤系统烟道气,所述洗涤容器配置成形成富含碳酸锂的物流。

25. 用于由含锂的硅酸盐矿物制造锂金属的方法,所述方法包括:

使硅酸盐矿物经受其中从硅酸盐矿物提取锂值的酸浸出;

热处理所提取的锂值以将它们转化为锂氧化物;

使锂氧化物经受其中将锂氧化物与碳源混合的还原阶段;

其中还原阶段在足以使锂氧化物还原成锂金属和使碳源氧化成气态形式的温度下操作。

26. 根据权利要求25的方法,其中,紧接在还原阶段之后,将作为蒸气的锂金属和气态的经氧化的碳迅速冷却以形成液体锂金属。

27. 根据权利要求26的方法,其中将锂金属蒸气和气态的经氧化的碳通过膨胀如通过

经由收缩-扩散喷管的超音速膨胀而迅速冷却。

28. 根据权利要求26或27的方法, 其中将液体锂金属和气态的经氧化的碳的混合物彼此分离, 如通过将混合物穿过旋风分离器。