

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202490296 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.06.19

(51) Int. Cl. C22B 26/12 (2006.01)
C01D 15/08 (2006.01)
C22B 3/04 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2021.11.04

(54) ЦИРКУЛЯЦИИ РАСТВОРА В СПОСОБЕ ОБЖИГА И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
ЛИТИЙСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛА

(86) PCT/FI2021/050748

(74) Представитель:

(87) WO 2023/079208 2023.05.11

Билык А.В., Поликарпов А.В.,

(71) Заявитель:

Соколова М.В., Путинцев А.И.,

МЕТСО ФИНЛАНД ОЙ (FI)

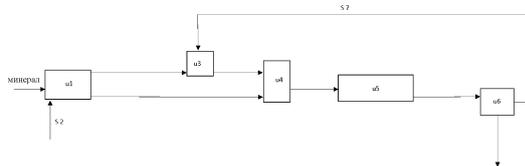
Черкас Д.А., Игнатьев А.В., Дмитриев

(72) Изобретатель:

А.В., Бельтюкова М.В. (RU)

Тиихонен Марика, Исомяки Нико,
Хирси Туомас (FI)

(57) Настоящее изобретение относится к устройству для обработки литийсодержащего минерала, включающему рециркуляцию потока карбонатсодержащей жидкости обратно на стадию обработки отходящих газов. Кроме того, изобретение относится к способу такой обработки.



202490296
A1

202490296
A1

Циркуляции раствора в способе обжига и выщелачивания литийсодержащего минерала

Область техники

Настоящее изобретение относится к устройству и способу обработки литийсодержащего минерала, включающему рециркуляцию потока карбонатсодержащей жидкости, образованной на стадии выщелачивания, обратно на стадию обработки отходящих газов.

Уровень техники

Гидрометаллургические процессы обработки литийсодержащих минералов, таких как сподумен, обычно включают обжиг, при котором минерал подвергают воздействию высоких температур для повышения растворимости минерала. Так, например, природный α -сподумен превращается в более растворимый β -сподумен. Высоких температур обычно достигают посредством сжигания топлива, в результате которого образуются отходящие газы. Эти отходящие газы являются все еще горячими и часто образуются в больших количествах. Большинство видов топлива также вызывают образование диоксида углерода (CO_2) в отходящих газах.

Из соображений экологии такие отходящие газы необходимо обрабатывать или очищать.

Обычные газоочистные устройства представляют собой главным образом газовые скрубберы, которые отделяют твердые частицы от отходящих газов и оставляют газообразные соединения в их исходном составе. Поскольку отходящий газ (полученный в результате высокотемпературного обжига) является горячим, а циркулирующий поток в газовом скруббере имеет более низкую температуру, часть промывочной воды скруббера испаряется при контакте с газом. Поскольку испарившаяся вода выходит из скруббера вместе с промытыми газами в виде влаги, в скруббере постоянно необходимо некоторое количество подпиточной воды. Свежая подпиточная вода также необходима для замены выпускаемого раствора скруббера.

Таким образом, чтобы избежать необходимости постоянной подачи свежей воды в процесс при сбросе водных растворов на других стадиях процесса, существует потребность в других альтернативных способах, включающих рециркуляцию.

Краткое описание изобретения

Изобретение определено признаками независимых пунктов формулы изобретения. Некоторые конкретные воплощения определены в зависимых пунктах формулы изобретения.

Согласно первому аспекту настоящего изобретения предложены устройство и способ обработки литийсодержащего минерала, включающий рециркуляцию потока карбонатсодержащей жидкости для облегчения повторного использования карбонатных реагентов.

Согласно второму аспекту настоящего изобретения предложены устройство и способ обработки литийсодержащего минерала, включающий улучшенную процедуру обработки или промывки отходящих газов, образующихся на стадии обжига.

Согласно третьему аспекту изобретения предложены устройство и способ обработки литийсодержащего минерала, в котором разбавленный раствор щелочного карбоната, образованный во время обработки минерала, можно использовать в качестве промывочного раствора обработки отходящих газов.

Согласно четвертому аспекту предложены устройство и способ обработки литийсодержащего минерала, в котором CO_2 -содержащие отходящие газы из обжига можно нейтрализовать с использованием карбонатсодержащего раствора, рециркулируемого при обработке минерала.

Таким образом, устройство по изобретению включает блоки, предназначенные для обжига литийсодержащего минерала, за которыми следуют две линии для дальнейшей обработки. На первой технологической линии обожженный минеральный материал обрабатывают в блоке суспендирования материала, за которым следует блок выщелачивания материала, после которого обеспечен блок отделения литийсодержащих твердых веществ от раствора, содержащего остаточный выщелачивающий реагент. На второй технологической линии отходящий газ, образованный источником тепла обжига, обрабатывают в блоке обработки отходящих газов, среди прочего, путем промывки.

Таким образом, в настоящем изобретении используют поток жидкости, полученный в результате разделения твердой и жидкой фаз, и рециркулируют по меньшей мере часть указанного потока жидкости в блок обработки отходящих газов для использования в качестве промывочного раствора.

Таким образом, данное новое изобретение представляет собой комплексное решение для замены традиционно используемой пресной воды при обработке отходящих

газов, по меньшей мере частично, разбавленным раствором щелочного карбоната, образующимся в процессе извлечения лития.

При использовании настоящего изобретения достигают ряда преимуществ. Помимо прочего, использование рециркулируемого разбавленного технологического раствора в качестве раствора для промывки отходящих газов облегчает самопроизвольное испарение во время стадии промывки. Это улучшает водный баланс гидрометаллургического процесса и уменьшает количество жидкости, выпускаемой из процесса. Кроме того, поскольку рециркулируемый раствор включает карбонат-ионы, они могут принимать участие в нейтрализации диоксида углерода (CO_2) в отходящем газе. В частности, карбонаты в этом разбавленном растворе сами по себе способны нейтрализовать примерно 5% CO_2 в отходящем газе, но это процентное содержание можно легко увеличить.

Возможную нейтрализацию CO_2 можно сделать еще более эффективной путем добавления щелочи, такой как гидроксид натрия, в обработку отходящих газов.

Эта нейтрализация CO_2 также приведет к образованию карбонатного раствора, который можно использовать в процессе, например, путем рециркуляции раствора, полученного при такой нейтрализации, в исходный раствор, содержащий выщелачивающие реагенты, который можно подавать на стадию суспендирования.

На основании вышеизложенного настоящий способ способен снизить прямые выбросы CO_2 от типа устройства и способа, описанных в настоящем документе. Большую часть (>50%) CO_2 в отходящем газе обжига можно нейтрализовать и извлечь.

Дополнительным преимуществом настоящего изобретения является то, что твердые вещества, улавливаемые на стадии обработки отходящих газов, можно возвращать на стадию выщелачивания, что обеспечит дополнительный путь для повторного использования химикатов в процессе извлечения лития.

Общего количества улавливаемого карбоната (обычно в виде Na_2CO_3) при обработке отходящих газов достаточно для покрытия общей потребности в реагентах на стадиях суспендирования и выщелачивания.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой схему, иллюстрирующую блоки устройства согласно изобретению.

Фиг. 2, 3, 4, 5 и 6 представляют собой схемы, иллюстрирующие блоки устройств согласно различным воплощениям изобретения, при этом на каждом чертеже показаны

некоторые возможные детали устройства согласно изобретению, при этом должно быть понятно, что эти различные детали также можно комбинировать.

Воплощения изобретения

Определения

В настоящем контексте термин «минерал» включает материалы, полученные в результате переработки металлосодержащих руд. Изобретение относится, в частности, к литийсодержащим минералам, таким как сподумен, петалит или лепидолит, или их смесям.

Термин «карбонатсодержащий раствор» или «поток карбонатсодержащей жидкости», в свою очередь, предназначен для описания водного раствора, используемого или образующегося на различных стадиях способа, который содержит карбонатные соединения CO_3^{2-} , HCO_3^- и H_2CO_3 , в различных соотношениях относительно друг друга, в зависимости от pH раствора.

Таким образом, настоящее изобретение относится к устройству (см. фиг. 1) для обработки литийсодержащего минерала, включающему нагревательный блок u1 со входом s2 для топлива, для обжига минерала с получением обожженного материала, содержащего литий, также приводящего к образованию отходящих газов, причем устройство также содержит

блок u4 суспендирования, соединенный с нагревательным блоком u1, предназначенный для образования водной суспензии из обожженного материала,

блок u5 выщелачивания для взаимодействия обожженного материала с выщелачивающим реагентом, и

блок u6 разделения твердой и жидкой фаз для отделения литийсодержащих твердых веществ от раствора, содержащего выщелачивающий реагент, а также

блок u3 обработки отходящих газов, соединенный с нагревательным блоком u1, при этом по меньшей мере одна секция блока u3 обработки отходящих газов предназначена для промывки отходящих газов промывочным раствором,

при этом жидкостную сторону блока u6 разделения твердой и жидкой фаз и блок u3 обработки отходящих газов соединяет линия s7 рециркуляции.

Таким образом, устройство соединяет сторону суспензии устройства переработки лития с обработкой отходящих газов с использованием рециркулируемого потока жидкости.

Нагревательный блок u1, включенный в устройство согласно изобретению, предпочтительно представляет собой вращающуюся печь. Таковую вращающуюся печь можно нагревать с помощью топлива, подаваемого в блок u1 через вход s2 для топлива и сжигаемого в нем, возможно в сочетании с использованием одного или более электрических нагревателей. Таким образом, нагревательный блок u1 по настоящему изобретению обычно содержит один или более источников тепла, предпочтительно включающих нагрев на основе топлива, и возможно также электрический источник тепла. Нагрев на основе топлива имеет большее преимущество в связи с более высокими температурами, которых можно достичь с помощью газа для нагрева.

Как показано на фиг. 2, чтобы обеспечить возможность добавления выщелачивающих реагентов в суспензию, подлежащую выщелачиванию, еще до того, как произойдет выщелачивание, блок u4 суспендирования обычно снабжают входом s14 для водного раствора, причем указанный раствор предпочтительно содержит выщелачивающий реагент (реагенты). Блок суспендирования также содержит вход s11 для обожженного материала.

В одном воплощении изобретения (см. фиг. 2) блок u4 суспендирования также содержит вход s9 для выпускаемого раствора, циркулирующего из блока обработки отходящих газов.

Как указано выше и на фиг. 1, блок u5 выщелачивания расположен ниже по потоку от блока u4 суспендирования. Поскольку блок u5 выщелачивания должен выдерживать высокое давление, он обычно выполнен в форме автоклава и предпочтительно содержит емкость мгновенного испарения, показанную на фиг. 3 пунктирной линией на блоке u5 выщелачивания. Таким образом, блок u5 выщелачивания соединен с блоком u4 суспендирования и, как показано на фиг. 3, обычно содержит вход s10 для водной суспензии, образуемой в блоке u4 суспендирования.

Блок u6 разделения твердой и жидкой фаз может быть соединен с блоком u5 выщелачивания несколькими альтернативными вариантами.

Согласно одному альтернативному варианту, блок u6 разделения твердой и жидкой фаз напрямую соединен с блоком u5 выщелачивания, однако предпочтительно блок u5 выщелачивания содержит емкость мгновенного испарения, как показано на фиг. 3.

В предпочтительном воплощении, как также показано на фиг. 3, твердые вещества, полученные из блока u6 разделения твердой и жидкой фаз, можно подавать далее в другой блок выщелачивания для дальнейшей реакции, например, для образования гидроксида лития из карбоната, образовавшегося в первом блоке u5 выщелачивания. В таком

процессе получения гидроксида за блоком u6 разделения твердой и жидкой фаз предпочтительно следует блок u7 выщелачивания, снабженный подачей гидроксидного реагента, второй блок u8 разделения твердой и жидкой фаз, возможно блок очистки и блок u9 кристаллизации гидроксида лития. Раствор из этого блока u9 кристаллизации гидроксида также можно рециркулировать в один или более предшествующих блоков, при этом по меньшей мере часть обычно рециркулируют в указанный второй блок u7 выщелачивания. Однако другую часть также можно рециркулировать либо в блок u4 суспендирования, либо в первый блок u5 выщелачивания.

Согласно второму альтернативному варианту, блок u6 разделения твердой и жидкой фаз соединен с блоком u5 выщелачивания через один или более промежуточных блоков (см. фиг. 4 и 5).

Указанные промежуточные блоки могут включать блок u10 насыщения диоксидом углерода и блок u12 кристаллизации карбоната (см. фиг. 4) с третьим блоком u11 разделения твердой и жидкой фаз между ними, посредством чего вместо реакции карбоната лития с образованием гидроксида, как описано выше, карбонат насыщают диоксидом углерода в блоке u10 насыщения диоксидом углерода с использованием диоксида углерода (CO_2) для получения раствора, содержащего гидрокарбонат лития, из которого карбонат лития затем можно кристаллизовать в блоке u12 кристаллизации карбоната. Согласно этому варианту блок u6 разделения твердой и жидкой фаз расположен ниже по потоку от блока u12 кристаллизации карбоната для отделения образовавшихся кристаллов карбоната от оставшегося раствора. Указанный раствор все еще содержит карбонаты, присутствующие в блоке u5 выщелачивания.

Указанные промежуточные блоки могут необязательно включать смесительный реактор u13 атмосферного давления (см. фиг. 5) для диспергирования воздуха в суспензии, полученной из блока u5 выщелачивания, а также для того, чтобы вызвать индуцируемое воздухом испарение части воды из суспензии.

В этом варианте необходима емкость мгновенного испарения, соединенная с блоком u5 выщелачивания. Емкость мгновенного испарения обычно снабжена выходом для отходящего газа, тогда как смесительный реактор u13 атмосферного давления снабжен входом для воздуха, выходом для отходящего газа, а также смесительным устройством в форме мешалки, предпочтительно в форме лопастной мешалки. Емкость мгновенного испарения вызывает снижение давления и температуры суспензии после выщелачивания, в то время как смесительный реактор u13 атмосферного давления диспергирует воздух в суспензии после выщелачивания и вызывает индуцированное

воздухом испарение части воды указанной суспензии и одновременное ее охлаждение. Испарение также приводит к образованию фракции отходящего газа, содержащей влажный воздух. Таким образом, как емкость мгновенного испарения, так и смесительный реактор u13 атмосферного давления вырабатывают отходящие газы, которые можно обрабатывать в отдельных блоках обработки отходящих газов. Как отходящий газ из емкости мгновенного испарения, так и отходящий газ из смесительного реактора атмосферного давления предпочтительно обрабатывают в системах обработки отходящих газов, имеющих форму скрубберов, более предпочтительно скрубберов мокрой очистки и наиболее предпочтительно скрубберов Вентури. Каждая из этих систем обработки отходящих газов обычно снабжена входами для воды, поскольку в этих системах также необходим промывочный раствор.

Преимущества указанного возможного испарения заключаются в том, что оно приводит к меньшему количеству жидкости в суспензии после выщелачивания и, следовательно, к меньшему количеству суспензии. В результате количество необходимого воздуха меньше, чем при обычно используемом режиме эксплуатации градирни, при этом количество отходящего газа меньше, что не требует таких экстенсивных устройств и процедур для очистки. Кроме того, более концентрированный технологический поток приведет к более высокому извлечению металлов. Блок u6 разделения твердой и жидкой фаз может быть расположен либо непосредственно ниже по потоку от смесительного реактора u13 атмосферного давления, чтобы отделить карбонат лития от оставшегося таким образом концентрированного раствора, либо вышеописанный блок u10 насыщения диоксидом углерода, третий блок u11 разделения твердой и жидкой фаз и блок u12 кристаллизации карбоната могут быть расположены ниже по потоку от смесительного реактора u13 атмосферного давления.

В одном воплощении изобретения блок u6 разделения твердой и жидкой фаз снабжен секцией промывки, как показано пунктирной линией на фиг. 2, причем секция промывки имеет вход для воды и оборудована для промывки твердых веществ суспензии, добавляя таким образом промывной раствор к раствору, уже отделенному от твердых веществ. Это обеспечит более высокие выходы требуемых фракций в растворе и более низкие выходы примесей и побочных продуктов в твердых веществах.

Блок u6 разделения с его возможной секцией промывки предпочтительно выполнен в виде фильтрационного устройства.

Блок u6 разделения или предпочтительно его секция промывки также может быть соединен с одним или более блоками обработки отходящих газов, например, блоком u3,

для повторного использования по меньшей мере части воды, извлеченной из системы обработки отходящих газов, в указанной секции промывки.

Блок u3 обработки отходящих газов согласно изобретению обычно содержит вход s6 для отходящих газов и выход s8 для промытого газа и испарившейся воды. Эти соединения также показаны на фиг. 2.

Предпочтительно по меньшей мере секция блока u3 обработки отходящих газов выполнена в виде скруббера мокрой очистки газа, предназначенного для промывки отходящих газов промывочным раствором. Этот скруббер мокрой очистки газа может представлять собой, например, скруббер Вентури или скруббер с насадочным слоем.

Обычно не весь отходящий газ и промывочный раствор превращаются в газообразную фракцию. Таким образом, как показано на фиг. 2, блок обработки отходящих газов обычно также включает выход для выпускаемого раствора, который предпочтительно возвращают в блок u4 суспендирования через вход s9 для смешивания с содержащимся в нем карбонатсодержащим водным раствором. Необязательно выпускаемый раствор можно подавать в блок u4 суспендирования через блок измельчения.

В одном воплощении изобретения, показанном на фиг. 6, дополнительная секция блока u3 обработки отходящих газов выполнена в виде сепаратора u2 твердой и газовой фаз, который предпочтительно представляет собой циклонный сепаратор. Этот дополнительный сепаратор u2 твердой и газовой фаз предпочтительно расположен выше по потоку от секции промывки блока u3 обработки отходящих газов, которая предназначена для промывки отходящих газов промывочным раствором. Возможный сепаратор u2 твердой и газовой фаз обычно содержит выход s5 для нижнего потока, который предпочтительно соединен циркуляционной линией с нагревательным устройством u1.

Изобретение также относится к способу обработки литийсодержащего минерала, который включает обжиг минерала за одну или более стадий обжига, с использованием по меньшей мере на одной стадии тепла сжигаемого топлива, в результате чего получают обожженный материал, содержащий литий, а также отходящий газ, причем способ также включает стадии:

суспендирования обожженного материала вместе с выщелачивающим реагентом в водном растворе,

выщелачивания образованной суспензии и

отделения литийсодержащих твердых веществ на стадии разделения твердой и жидкой фаз от раствора, содержащего выщелачивающий реагент,

а также промывки отходящего газа, полученного на стадии (стадиях) обжига, промывочным раствором, при этом по меньшей мере часть потока жидкости, полученного на стадии разделения твердой и жидкой фаз, рециркулируют на стадию промывки отходящих газов для использования в качестве промывочного раствора.

Литийсодержащий минерал предпочтительно выбирают из сподумена, петалита или лепидолита или их смесей, более предпочтительно он представляет собой сподумен. При проведении обжига сподумена предпочтительного варианта он превращается в более растворимый бета-сподумен (β -сподумен).

Обжиг обычно проводят за одну стадию с использованием одной печи. Однако можно использовать несколько источников тепла, причем в одном или более источников тепла используют топливо. Обычным типом топлива, используемого на стадии обжига, является углеродсодержащее топливо, которое образует отходящий газ, содержащий диоксид углерода (CO_2), например, природный газ или биогаз.

В одном воплощении изобретения на стадии обжига также используют электрический нагрев.

Стадию (стадии) обжига предпочтительно проводят при температуре $>800^\circ\text{C}$, более предпочтительно примерно $1000\text{-}1150^\circ\text{C}$. Это также приводит к тому, что отходящий газ имеет повышенную температуру при его перемещении со стадии обжига на стадию промывки отходящих газов. Обычно температура отходящего газа составляет $>100^\circ\text{C}$, при подаче на стадию промывки чаще $200\text{-}400^\circ\text{C}$.

Стадию суспендирования предпочтительно проводят в присутствии водного раствора, содержащего один или более карбонатов щелочных металлов, более предпочтительно раствора, содержащего карбонат натрия. Суспендирование можно проводить в атмосферных условиях.

Стадию выщелачивания, в свою очередь, предпочтительно проводят при повышенной температуре и повышенном давлении. Подходящая температура составляет от 100 до 250°C , предпочтительно от 150 до 230°C и более предпочтительно от 200 до 220°C . Подходящее давление составляет от $0,2$ до 6 МПа (от 2 до 60 бар), предпочтительно от 1 до 3 МПа (от 10 до 30 бар) и более предпочтительно от $1,5$ до $2,5$ МПа (от 15 до 25 бар).

Указанную выше стадию разделения твердой и жидкой фаз либо можно проводить непосредственно после стадии выщелачивания, либо можно проводить одну или более

промежуточных стадий между стадией выщелачивания и стадией разделения твердой и жидкой фаз.

В случае, если стадию разделения твердой и жидкой фаз проводят непосредственно после стадии выщелачивания, за разделением обычно следуют дальнейшие стадии, требуемые для получения гидроксида лития, такие как вторая стадия выщелачивания в присутствии гидроксидного реагента, второе разделение твердой и жидкой фаз, возможная очистка и кристаллизация гидроксида лития. Раствор, полученный из этой кристаллизации, также можно рециркулировать на одну или более предшествующих стадий, причем по меньшей мере часть обычно рециркулируют на вторую стадию выщелачивания. Однако другую часть также можно рециркулировать либо на стадию суспендирования, либо на первую стадию выщелачивания, более подробно описанную выше.

При использовании указанных промежуточных стадий между стадией выщелачивания и стадией разделения твердой и жидкой фаз, описанными выше, одной альтернативой является проведение промежуточных стадий, включая стадию насыщения диоксидом углерода и стадию извлечения лития. Этот путь приведет к образованию карбонатного продукта, поскольку стадия насыщения диоксидом углерода, предпочтительно осуществляемая путем добавления диоксида углерода (CO_2), приводит к образованию гидрокарбоната лития, который на стадии извлечения после разделения твердой и жидкой фаз для удаления твердых минеральных отходов обычно кристаллизуют с получением карбоната лития. Затем проводят стадию разделения твердой и жидкой фаз для отделения образовавшихся кристаллов карбоната от оставшегося раствора. Однако указанный раствор все еще содержит карбонаты со стадии выщелачивания. В результате кристаллизации также образуется диоксид углерода, который можно повторно использовать на стадии насыщения диоксидом углерода выше по потоку.

При использовании указанных промежуточных стадий между стадией выщелачивания и стадией разделения твердой и жидкой фаз, описанными выше, другой альтернативой является проведение промежуточных стадий, включающих стадию мгновенного испарения и стадию смешивания при атмосферном давлении для диспергирования воздуха в суспензии, полученной на стадии выщелачивания, а также для того, чтобы вызвать индуцируемое воздухом испарение части воды из суспензии.

Указанная стадия мгновенного испарения вызывает снижение давления и температуры суспензии после выщелачивания, в то время как смесительный реактор атмосферного давления диспергирует воздух в суспензии после выщелачивания и

вызывает индуцируемое воздухом испарение части воды указанной суспензии и одновременное ее охлаждение. Испарение также приводит к образованию фракции отходящего газа, содержащей влажный воздух. Таким образом, как стадия мгновенного испарения, так и стадия смешивания при атмосферном давлении производят отходящие газы, которые можно обрабатывать на стадиях обработки отходящих газов, например, путем промывки.

Как указано выше, преимущества указанного возможного испарения включают то, что оно приводит к меньшему количеству жидкости в суспензии после выщелачивания и, следовательно, к меньшему количеству суспензии, а также к меньшему количеству отходящего газа.

В этом альтернативном варианте затем проводят стадию разделения твердой и жидкой фаз для отделения карбоната лития от оставшегося концентрированного раствора, или вышеописанные стадии насыщения диоксидом углерода, разделения и кристаллизации также могут быть проведены перед указанной стадией разделения.

Поток жидкости, полученный на стадии разделения твердой и жидкой фаз, предпочтительно представляет собой щелочной раствор, более предпочтительно раствор, имеющий рН 8-11,5. Как указано выше, этот раствор содержит один или более карбонатов, предпочтительно один или более карбонатов щелочных металлов, таких как карбонат натрия (Na_2CO_3).

Этот поток жидкости, полученный на вышеописанной стадии разделения твердой и жидкой фаз, или его часть, рециркулируют на стадию промывки отходящих газов для использования в качестве промывочного раствора, предпочтительно в виде разбавленного раствора, содержащего <5 масс.% карбонатов.

В одном воплощении изобретения только часть указанного потока жидкости рециркулируют на стадию промывки отходящих газов, в то время как другую часть рециркулируют либо на стадию суспендирования, либо на стадию выщелачивания, либо разделенную часть на обе стадии.

Таким образом, промывочный раствор, используемый на стадии промывки отходящих газов, содержит часть рециркулируемого потока жидкости, полученного на стадии разделения твердой и жидкой фаз. Этот поток жидкости обычно имеет температуру <math><100^\circ\text{C}</math>, при этом некоторая его часть эффективно испаряется при контакте с отходящим газом, имеющим температуру >math>>100^\circ\text{C}</math>.

Раствор, используемый для промывки отходящего газа, может также содержать добавленный гидроксид щелочного металла, предпочтительно гидроксид натрия (NaOH),

чтобы вызвать дальнейшую реакцию CO_2 -содержащего отходящего газа с соответствующим карбонатом щелочного металла, предпочтительно представляющим собой карбонат натрия (Na_2CO_3).

В одном воплощении настоящего изобретения твердую фракцию отделяют от отходящего газа, полученного на стадии обжига, на стадии разделения твердой и газовой фаз перед перемещением оставшегося отходящего газа на стадию промывки отходящих газов.

Полученную твердую фракцию предпочтительно рециркулируют на стадию обжига для дальнейшей обработки и переноса в обожженный минеральный материал.

Обычно не весь отходящий газ и промывочный раствор превращаются в газообразную фракцию. Вместо этого некоторые твердые вещества имеют тенденцию к накоплению при обработке отходящих газов. Кроме того, часть циркулирующего промывочного раствора предпочтительно выводят в виде выпускаемого потока. Таким образом, выпускаемый раствор может быть отделен на стадии промывки отходящих газов. Этот выпускаемый раствор обычно содержит карбонат, который можно использовать на других стадиях. Предпочтительно этот выпускаемый раствор возвращают на стадию суспендирования для смешивания с находящимся на этой стадии водным карбонатсодержащим раствором. Необязательно выпускаемый раствор можно пропускать через стадию измельчения.

В особенно предпочтительном воплощении изобретения описанный выше способ осуществляют в описанном выше устройстве.

Следует понимать, что раскрытые воплощения изобретения не ограничены конкретными конструкциями, технологическими стадиями или материалами, раскрытыми в этом документе, но распространяются на их эквиваленты, как это понятно специалистам в соответствующих областях техники. Следует также понимать, что терминология, используемая в этом документе, использована только с целью описания конкретных воплощений и не предназначена для ограничения.

Ссылка в данном описании на одно воплощение или одно из воплощений означает, что конкретный признак, конструкция или характеристика, описанные в связи с этим воплощением, включены по меньшей мере в одно воплощение настоящего изобретения. Таким образом, появление фраз «в одном воплощении» или «в одном из воплощений» в различных местах данного описания не обязательно относится к одному и тому же воплощению. Если приведена ссылка на численное значение с использованием такого

термина, как например, «примерно» или «по существу», также раскрыто точное численное значение.

Как используют в данном документе, многочисленные предметы, конструкционные элементы, композиционные элементы и/или материалы могут быть представлены в общем списке для удобства. Однако эти списки следует истолковывать так, как будто каждый элемент списка индивидуально идентифицирован как отдельный и уникальный элемент. Кроме того, в этом документе могут быть раскрыты различные воплощения и примеры настоящего изобретения вместе с альтернативами для различных его компонентов. Понятно, что такие воплощения, примеры и альтернативы не следует рассматривать как фактические эквиваленты друг друга, а следует рассматривать как отдельные и автономные варианты настоящего изобретения.

Кроме того, описанные признаки, конструкции или характеристики могут быть объединены любым подходящим способом в одном или более воплощениях. В этом описании представлены многочисленные конкретные детали, обеспечивающие полное понимание воплощений изобретения. Однако специалист в соответствующей области техники поймет, что изобретение можно реализовать на практике без одной или более конкретных деталей.

Хотя приведенные выше примеры иллюстрируют принципы настоящего изобретения в одном или более конкретных применениях, специалистам в данной области техники очевидно, что многочисленные модификации по форме, использованию и деталям реализации могут быть сделаны без осуществления изобретательской деятельности, не отступая при этом от принципов и концепций изобретения. Соответственно, не предполагают, что изобретение ограничено чем либо еще, кроме формулы изобретения, изложенной ниже.

Следующие неограничивающие примеры предназначены исключительно для иллюстрации преимуществ, получаемых с помощью воплощений настоящего изобретения.

Примеры

Рециркуляция потока карбонатной жидкости как часть способа извлечения
карбоната лития

Пример 1

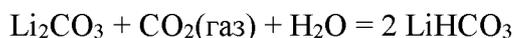
Пример технологической схемы процесса извлечения карбоната лития был смоделирован с помощью инструмента моделирования HSC-Sim от Metso Outotec Oyj. В

качестве исходного материала в процесс подавали 10 тонн в час сухого обожженного концентрата сподумена с содержанием Li_2O 6,0 %.

Поток исходного материала, подаваемый на стадию автоклавного выщелачивания в автоклаве подготавливают в виде 25 масс.% водной суспензии, включающей также растворенный реагент карбонат натрия. Извлечение лития приводит к реакции по уравнению



На реакцию расходуют примерно 2 т/ч реагента карбоната натрия, в расчете предполагают, что она протекает при 200°C . В ходе реакции образуется твердый промежуточный карбонат лития, а также анальцим в качестве минерального остатка. Потребность в прямой подаче пара на стадию автоклавного выщелачивания составляет примерно 4 т/ч для достижения требуемой температуры реакционной суспензии. Технологическую суспензию приводят к атмосферным условиям через стадию мгновенного испарения, на которой одновременно полностью испаряется 6 т/ч водяного пара. Суспензию подают ниже по потоку на стадию насыщения диоксидом углерода в атмосферных условиях, которую предполагают проводить, охлаждая до 35°C с помощью внешнего теплообменника. Насыщение диоксидом углерода происходит по реакции:



После насыщения диоксидом углерода раствор гидрокарбоната лития отделяют на фильтре и 16 т/ч влажного (примерно 20% влажности) минерального остатка отбирают в качестве твердого выходящего потока. Осадок промывают водой: $1,5 \text{ м}^3$ воды на тонну сухого остатка = $17 \text{ м}^3/\text{ч}$. Промывной фильтрат возвращают на стадию насыщения диоксидом углерода, и фильтрат отбирают на стадию извлечения карбоната лития.

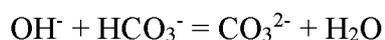
Карбонат лития самопроизвольно кристаллизуется при нагревании раствора до 90°C и одновременно выделяется диоксид углерода в соответствии со следующей реакцией:



Диоксид углерода обычно рециркулируют на предшествующую стадию насыщения диоксидом углерода в непрерывном процессе. Производят 1,3 тонны твердого карбоната лития в час с выходом 80%. Всего на фильтре отделяют 1,5 т/ч твердого остатка, включая 15% содержание влаги.

Выход кристаллизации карбоната лития не является полным на 100%, но обычно приближен к 70-80%, поскольку в растворе остается остаточный литий в связи с незначительной растворимостью карбоната лития и гидрокарбоната лития в воде даже при

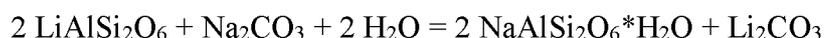
такой высокой температуре. Извлечение карбоната лития дополнительно улучшают посредством повышения pH раствора до >11 , при котором карбонат является доминирующим компонентом в растворе. Регулирование pH осуществляют с помощью раствора NaOH:



Таким образом, поток фильтрата представляет собой разбавленный раствор, содержащий как карбонат лития, так и карбонат натрия. Этот раствор подают в качестве подпиточной воды в скруббер мокрой очистки газа обжиговой печи, где горячий отходящий газ из печи отмывают от твердых частиц ($=0,2$ т/ч). Предполагают, что отходящий газ печи содержит: 7 т/ч азота и остаточное количество 0,2 т/ч кислорода из воздуха, подаваемого в горелку, и 1,5 т/ч диоксида углерода, образующегося в результате сжигания топлива. Кроме того, газ содержит некоторое количество воды (1 т/ч) из-за исходного материала (концентрат сподумена, как предполагают, подают в обжиговую печь с содержанием влаги примерно 10%). Концентрированный раствор NaOH подают в контур скруббера для нейтрализации и восстановления основной части ($>50\%$) диоксида углерода в отходящем газе с получением карбоната натрия в растворе. Раствор выводят из скруббера при температуре 90°C и повторно используют для приготовления суспензии. Карбоната натрия, улавливаемого в скруббере мокрой очистки, достаточно для покрытия общей потребности процесса в реагентах ($= 2$ т/ч). Количество испаряемой воды в контуре скруббера составляет 1 т/ч.

Пример 2

Другой пример для того же случая с подачей сподумена 10 т/ч с содержанием Li_2O 6%, но с гидроксидом лития в качестве продукта, моделировали аналогичным образом. В качестве исходного материала в процесс подавали 10 тонн в час сухого обожженного концентрата сподумена с содержанием Li_2O 6,0%. Поток исходного материала на стадию автоклавного выщелачивания в автоклаве подготавливают в виде водной суспензии с концентрацией 25 масс.%, включающей также растворенный реагент карбонат натрия. Извлечение лития по уравнению



На реакцию расходуют примерно 2 т/ч реагента: карбоната натрия, в расчете предполагают, что она протекает при 220°C . В реакции помимо анальцима в качестве минерального остатка образуется твердый промежуточный карбонат лития. Потребность в прямой подаче пара на стадию автоклавного выщелачивания составляет примерно 7 т/ч

для достижения требуемой температуры реакционной суспензии. Технологическую суспензию приводят к атмосферным условиям на стадии мгновенного испарения, на которой испаряется примерно 6 т/ч водяного пара. Затем суспензия поступает на фильтрацию, где твердые вещества обезвоживают и транспортируют на следующую стадию процесса для преобразования Li_2CO_3 в LiOH . Общий объем фильтрата составляет ~35 т/ч, отработанного промывочного фильтрата - 9 т/ч. Большую часть фильтрата и промывочного фильтрата рециркулируют обратно к началу стадии приготовления суспензии, но часть растворов необходимо отводить из циркуляции на очистку сточных вод из-за водного баланса и накопления примесей.

Потоки фильтрата представляют собой разбавленные растворы, содержащие как карбонат лития, так и карбонат натрия. Часть этих растворов, 5,1 т/ч, подают в качестве подпиточной воды в скруббер мокрой очистки газа обжигового устройства, где горячий отходящий газ из печи промывают от остаточных твердых частиц (=0,2 т/ч). Предполагают, что отходящий газ печи содержит: 7 т/ч азота и остаточное количество 0,2 т/ч кислорода из воздуха, подаваемого в горелку, и 1,5 т/ч диоксида углерода, образующегося в результате сжигания топлива. Кроме того, газ содержит некоторое количество воды (1 т/ч) из-за исходного материала (концентрат сподумена, как предполагают, подают в обжиговую печь с содержанием влаги примерно 10%). При контакте с горячим газом часть воды из скруббера испаряется и, таким образом, эта часть удаляется из циркуляции, сводя к минимуму необходимость в сливе и очистке сточных вод. Раствор выводят из скруббера при температуре 90°C и возвращают в процесс приготовления суспензии. Количество испаряющейся воды в скруббере составляет примерно 1 т/ч.

Список обозначений

Как показано на фиг. 1-6, в устройство по настоящему изобретению могут быть включены следующие блоки согласно одному или более воплощений:

- u1 нагревательный блок
- u2 возможный сепаратор твердой и газовой фаз
- u3 блок обработки отходящих газов
- u4 блок суспендирования
- u5 блок выщелачивания
- u6 блок разделения твердой и жидкой фаз
- u7 возможный второй блок выщелачивания

- u8 возможный второй блок разделения твердой и жидкой фаз
- u9 возможный блок кристаллизации гидроксида
- u10 возможный блок насыщения диоксидом углерода
- u11 возможный третий блок разделения твердой и жидкой фаз
- u12 возможный блок кристаллизации карбоната
- u13 возможный смесительный реактор атмосферного давления

Аналогично, следующие линии, входы и выходы могут быть включены в устройство согласно одному или более воплощений:

- s2 вход для топлива в нагревательном блоке u1
- s5 возможный выход для нижнего продукта в сепараторе u2 твердой и газовой фаз
- s6 вход для отходящего газа в блоке u3 обработки отходящих газов
- s7 линия рециркуляции между блоком u6 разделения твердой и жидкой фаз и блоком u3 обработки отходящих газов
- s8 выход в блоке u3 обработки отходящих газов для промытого отходящего газа и испарившейся воды
- s9 возможный вход для выпускаемого раствора в блоке u4 суспендирования
- s10 вход для водной суспензии в блоке u5 выщелачивания
- s11 вход для обожженного материала в блоке u4 суспендирования
- s14 возможный отдельный вход для водного раствора в блоке u4 суспендирования

Промышленная применимость

Настоящее устройство можно использовать для создания нового пути рециркуляции потока карбонатсодержащей жидкости, который образуется при выщелачивании литийсодержащих суспензий, в качестве части гидрометаллургических процессов извлечения лития из минералов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Устройство для обработки литийсодержащего минерала, включающее нагревательный блок (u1) со входом (s2) для топлива, для обжига минерала с получением обожженного материала, содержащего литий, также приводящего к образованию отходящих газов, причем устройство также содержит

блок (u4) суспендирования, соединенный с нагревательным блоком (u1), предназначенный для образования водной суспензии из обожженного материала,

блок (u5) выщелачивания для взаимодействия обожженного материала с выщелачивающим реагентом, и

блок (u6) разделения твердой и жидкой фаз для отделения литийсодержащих твердых веществ от раствора, содержащего выщелачивающий реагент, а также

блок (u3) обработки отходящих газов, соединенный с нагревательным блоком (u1), при этом по меньшей мере одна секция блока (u3) обработки отходящих газов предназначена для промывки отходящих газов промывочным раствором,

при этом жидкостную сторону блока (u6) разделения твердой и жидкой фаз и блок (u3) обработки отходящих газов соединяет линия (s7) рециркуляции.

2. Устройство по п.1, в котором нагревательный блок (u1) представляет собой вращающуюся печь.

3. Устройство по п.1 или п.2, в котором нагревательный блок (u1) включает один или более источников тепла, в том числе нагрев на основе топлива.

4. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором нагревательный блок (u1) включает электрический источник тепла.

5. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором блок (u4) суспендирования включает вход (s14) для водного раствора, причем указанный раствор предпочтительно содержит выщелачивающий реагент или реагенты, и вход (s11) для обожженного материала.

6. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором блок (u4) суспендирования включает вход (s9) для выпускаемого раствора, циркулирующего из блока обработки отходящих газов.

7. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором блок (u5) выщелачивания представляет собой автоклав.

8. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором блок (u5) выщелачивания соединен с блоком (u4) суспендирования и включает вход (s10) для водной суспензии, образованной в блоке (u4) суспендирования.

9. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором блок (u5) выщелачивания включает одну или более емкостей мгновенного испарения или соединен с ними.

10. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором блок (u5) выщелачивания соединен с блоком (u6) разделения твердой и жидкой фаз, в котором сторона твердых веществ соединена со вторым блоком (u7) выщелачивания, снабженным подачей гидроксидного реагента, вторым блоком (u8) разделения твердой и жидкой фаз, возможно блоком очистки и блоком (u9) кристаллизации гидроксида лития.

11. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором блок (u6) разделения твердой и жидкой фаз соединен с блоком (u5) выщелачивания через один или более промежуточных блоков.

12. Устройство по п.11, в котором промежуточные блоки включают блок (u10) насыщения диоксидом углерода, третий блок (u11) разделения твердой и жидкой фаз и блок (u12) кристаллизации карбоната.

13. Устройство по п.11, в котором промежуточные блоки включают смесительный реактор (u13) атмосферного давления для диспергирования воздуха в суспензии, полученной из блока (u5) выщелачивания, а также для того, чтобы вызывать индуцированное воздухом испарение части воды из суспензии, таким образом, блок (u5)

выщелачивания включает одну или более емкостей мгновенного испарения или соединен с ними.

14. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере секция блока (u3) обработки отходящих газов выполнена в форме скруббера мокрой очистки газа, предназначенного для промывки отходящих газов промывочным раствором.

15. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором блок (u3) обработки отходящих газов включает вход (s6) для отходящего газа и выход (s8) для промытого газа и испарившейся воды.

16. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере секция блока (u3) обработки отходящих газов выполнена в форме сепаратора (u2) твердой и газовой фаз, который предпочтительно выполнен в форме циклонного сепаратора.

17. Устройство по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере секция блока (u3) обработки отходящих газов выполнена в форме сепаратора (u2) твердой и газовой фаз, который предпочтительно расположен выше по потоку от промывочной секции блока (u3) обработки отходящих газов.

18. Устройство по п.16 или п.17, в котором сепаратор (u2) твердой и газовой фаз включает выход (s5) для нижнего продукта, который предпочтительно соединен посредством линии циркуляции с нагревательным блоком (u1).

19. Способ обработки литийсодержащего минерала, включающий обжиг минерала за одну или более стадий обжига, с использованием по меньшей мере на одной стадии тепла сжигаемого топлива, в результате чего получают обожженный материал, содержащий литий, а также отходящий газ, причем способ также включает стадии:

суспендирования обожженного материала вместе с выщелачивающим реагентом в водном растворе,

выщелачивания образованной суспензии и

отделения литийсодержащих твердых веществ на стадии разделения твердой и жидкой фаз от раствора, содержащего выщелачивающий реагент,

а также промывки отходящих газов, полученного на стадии или стадиях обжига, промывочным раствором,

при этом по меньшей мере часть потока жидкости, полученного на стадии разделения твердой и жидкой фаз, рециркулируют на стадию промывки отходящих газов для использования в качестве промывочного раствора.

20. Способ по п.19, в котором минерал выбирают из сподумена, петалита или лепидолита или их смесей, предпочтительно он представляет собой сподумен.

21. Способ по п.19 или п.20, в котором топливо, используемое на стадии обжига, представляет собой углеродсодержащее топливо, предпочтительно содержащее природный газ или биогаз или состоящее из них.

22. Способ по любому из пп.19-21, в котором на стадии обжига используют электрический нагрев.

23. Способ по любому из пп.19-22, в котором стадию или стадии обжига осуществляют при температуре $>800^{\circ}\text{C}$, предпочтительно примерно $1000-1150^{\circ}\text{C}$.

24. Способ по любому из пп.19-23, в котором стадию суспендирования проводят в присутствии водного раствора, предпочтительно содержащего один или более карбонатов щелочного металла, более предпочтительно содержащего карбонат натрия, и более предпочтительно ее проводят в атмосферных условиях.

25. Способ по любому из пп.19-24, в котором стадию выщелачивания проводят при температуре от 100 до 250°C , предпочтительно при температуре от 150 до 230°C и более предпочтительно при температуре от 200 до 220°C .

26. Способ по любому из пп.19-25, в котором стадию выщелачивания проводят при давлении от $0,2$ до 6 МПа (от 2 до 60 бар), предпочтительно от 1 до 3 МПа (от 10 до 30 бар) и более предпочтительно от $1,5$ до $2,5$ МПа (от 15 до 25 бар).

27. Способ по любому из пп.19-26, в котором между стадией выщелачивания и стадией разделения твердой и жидкой фаз проводят одну или более промежуточных стадий.

28. Способ по п.27, в котором промежуточные стадии включают стадию насыщения диоксидом углерода и стадию извлечения лития, где последнюю проводят с использованием карбонатного раствора.

29. Способ по п.27, в котором промежуточные стадии включают стадию мгновенного испарения и стадию смешивания при атмосферном давлении для диспергирования воздуха в суспензии, полученной на стадии выщелачивания, а также для того, чтобы вызвать индуцированное воздухом испарение части воды из суспензии.

30. Способ по любому из пп.19-29, в котором поток жидкости, полученный на стадии разделения твердой и жидкой фаз, представляет собой щелочной раствор, предпочтительно имеющий рН 8-11,5.

31. Способ по любому из пп.19-30, в котором поток жидкости, полученный на стадии разделения твердой и жидкой фаз, представляет собой щелочной раствор, содержащий один или более карбонатов, предпочтительно один или более карбонатов щелочного металла, такого как карбонат натрия (Na_2CO_3).

32. Способ по любому из пп.19-31, в котором промывочный раствор, используемый на стадии промывки отходящих газов содержит рециркулируемый поток жидкости, полученный со стадии разделения твердой и жидкой фаз, предпочтительно имеющий температуру $<100^\circ\text{C}$.

33. Способ по любому из пп.19-32, в котором стадия промывки отходящих газов включает добавление гидроксида щелочного металла, который предпочтительно представляет собой гидроксид натрия (NaOH), в промывочный раствор.

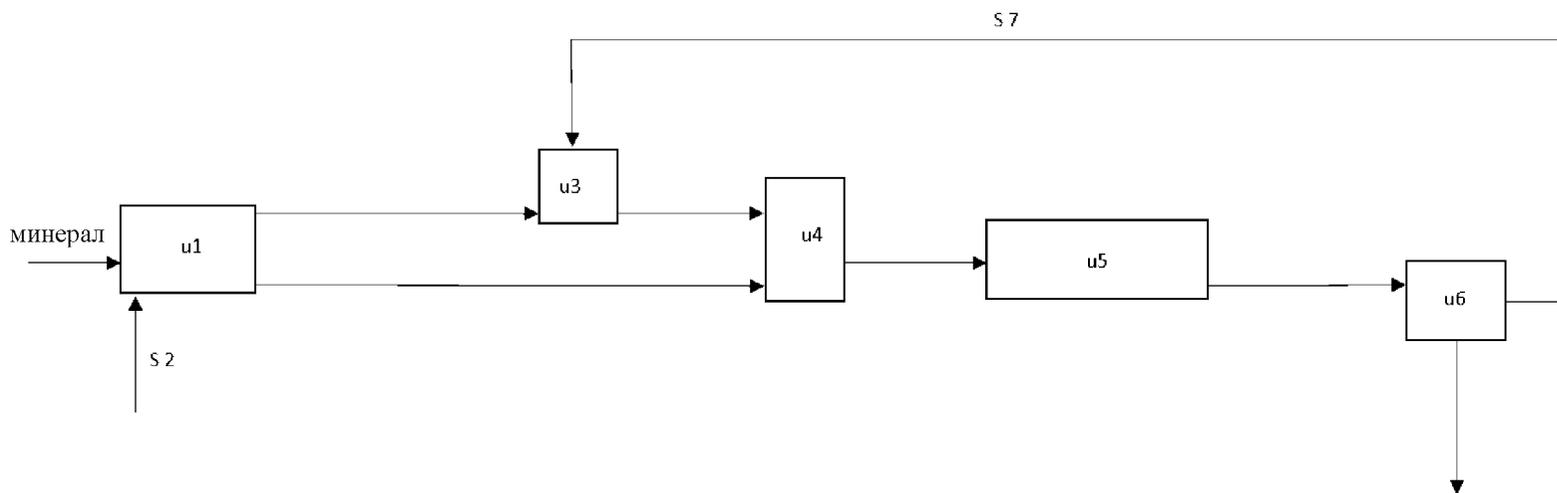
34. Способ по любому из пп.19-33, в котором от отходящего газа, полученного на стадии обжига, отделяют твердую фракцию на стадии разделения твердой и газовой фаз перед перемещением оставшегося отходящего газа на стадию промывки отходящих газов.

35. Способ по п.34, в котором твердую фракцию рециркулируют на стадию обжига.

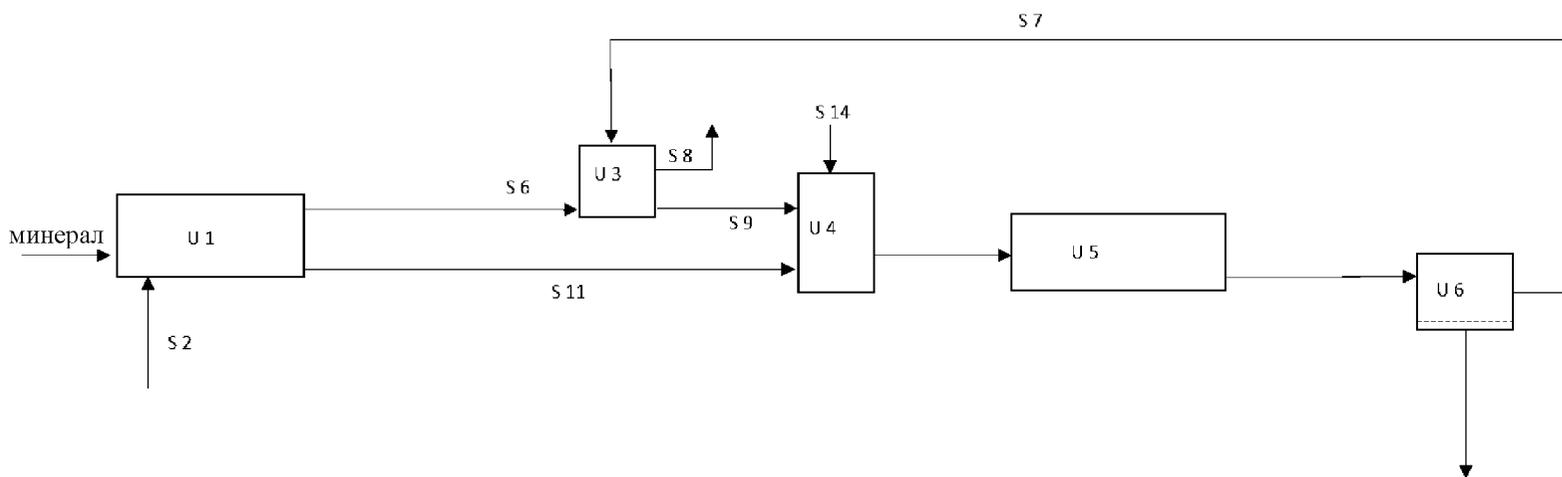
36. Способ по любому из пп.19-35, в котором на стадии промывки отходящих газов отделяют карбонатсодержащий выпускаемый раствор и возвращают его на стадию суспендирования для смешивания на ней с водным раствором.

37. Способ по любому из пп.19-36, в котором за стадией разделения твердой и жидкой фаз следует вторая стадия выщелачивания, выполняемая с твердыми веществами с использованием гидроксидного реагента, вторая стадия разделения твердой и жидкой фаз и стадия кристаллизации полученного гидроксида лития.

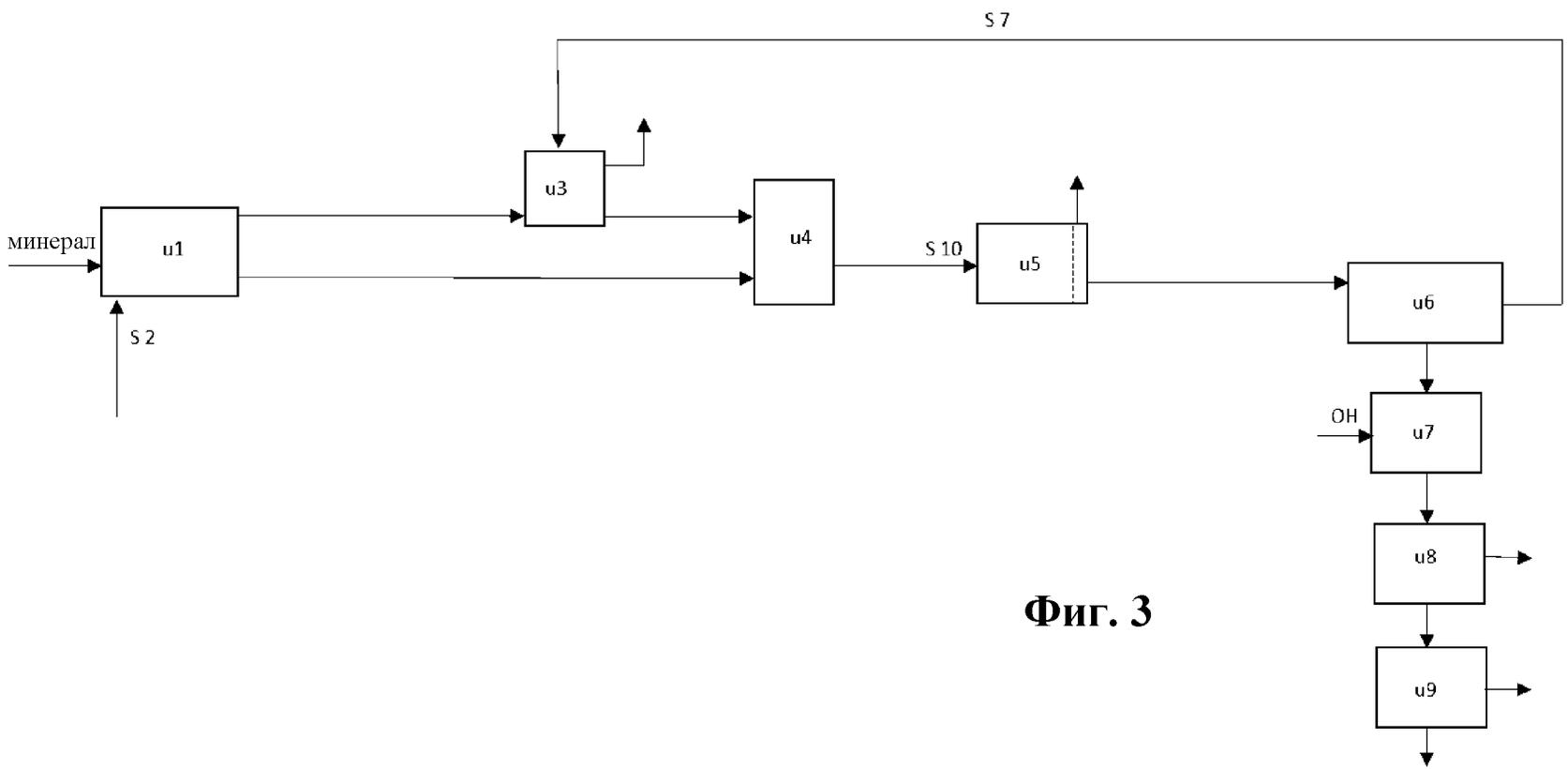
38. Способ по любому из пп.19-37, который выполняют в устройстве по любому из пп.1-18.



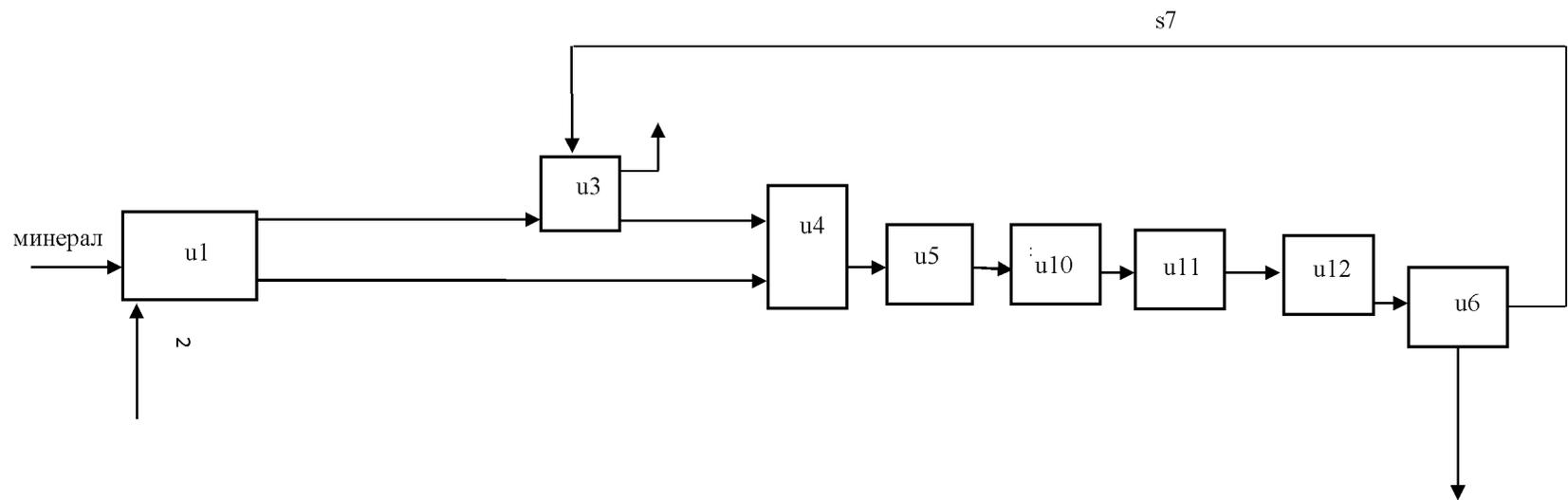
Фиг. 1



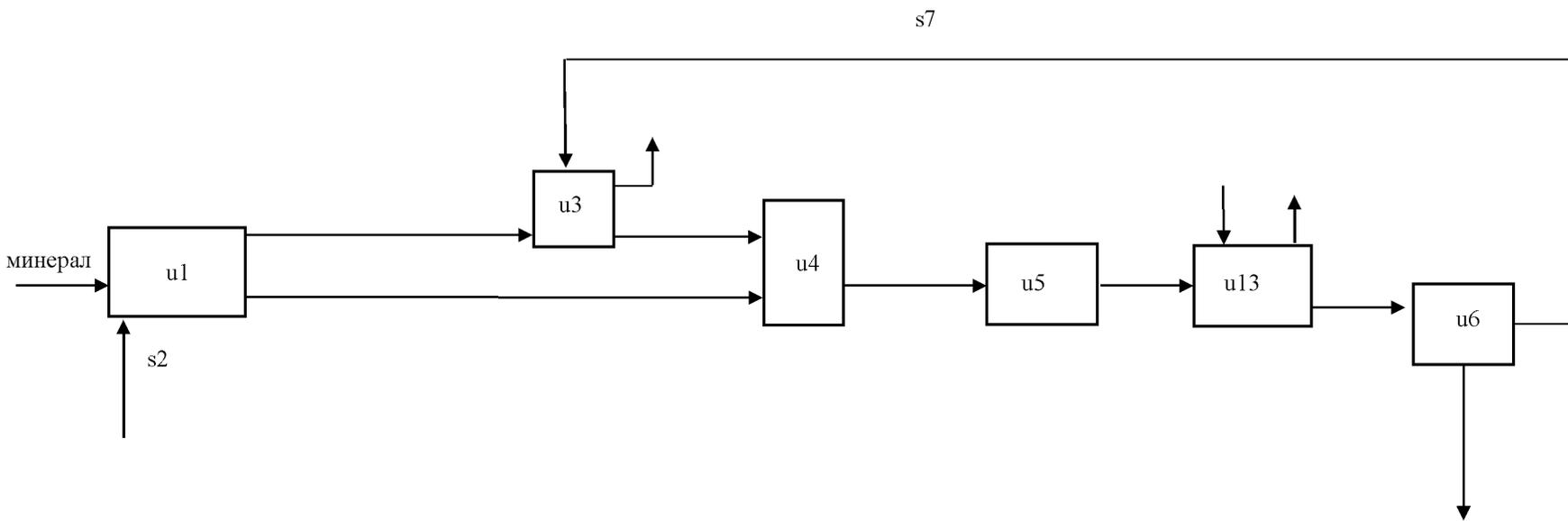
Фиг. 2



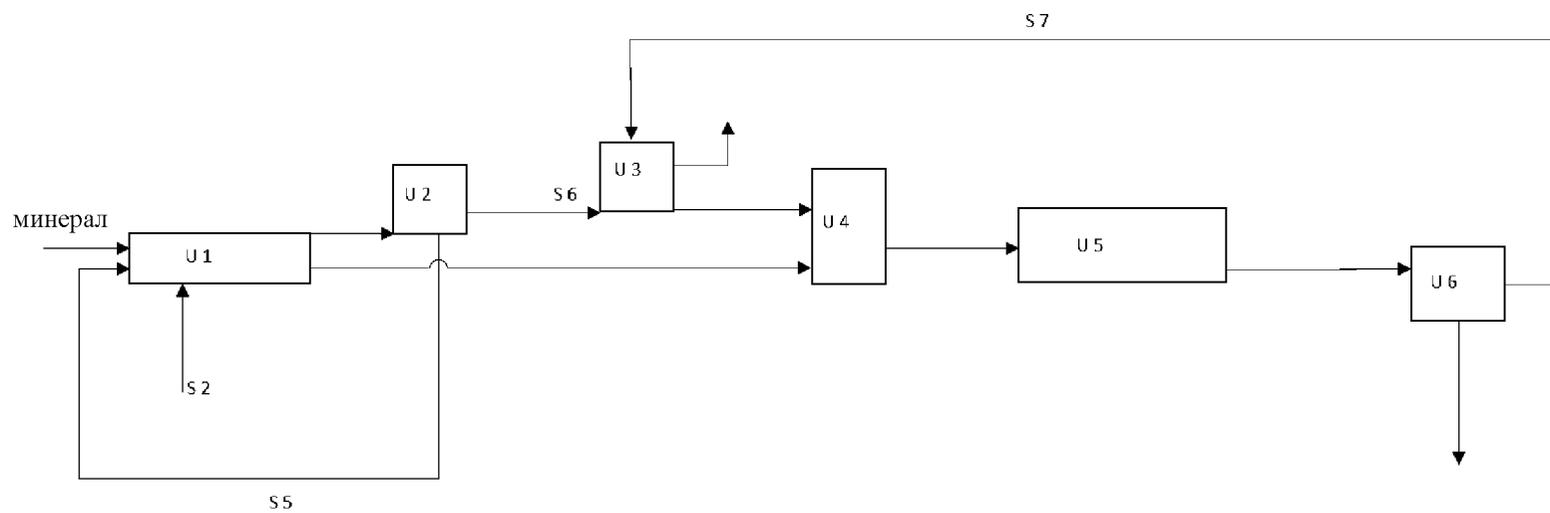
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6