

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201992445** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.04.06

(51) Int. Cl. *C01D 15/04* (2006.01)
C01D 15/08 (2006.01)
B01J 47/00 (2017.01)
B01D 61/02 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.04.13

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ЛИТИЕНОСНЫХ ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ И ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ В ХЛОРИД ЛИТИЯ ИЛИ КАРБОНАТ ЛИТИЯ**

(31) 2017113039

(32) 2017.04.14

(33) RU

(86) PCT/RU2018/050041

(87) WO 2018/190754 2018.10.18

(88) 2018.12.06

(71) Заявитель:

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"ЭКОСТАР-НАУТЕХ" (RU)**

(72) Изобретатель:

**Рябцев Александр Дмитриевич,
Титаренко Валерий Иванович,
Коцупало Наталья Павловна,
Менжерес Лариса Тимофеевна,
Мамылова Елена Викторовна,
Кураков Александр Александрович,
Немков Николай Михайлович,
Кураков Андрей Александрович,
Антонов Сергей Александрович,
Гущина Елизавета Петровна (RU)**

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

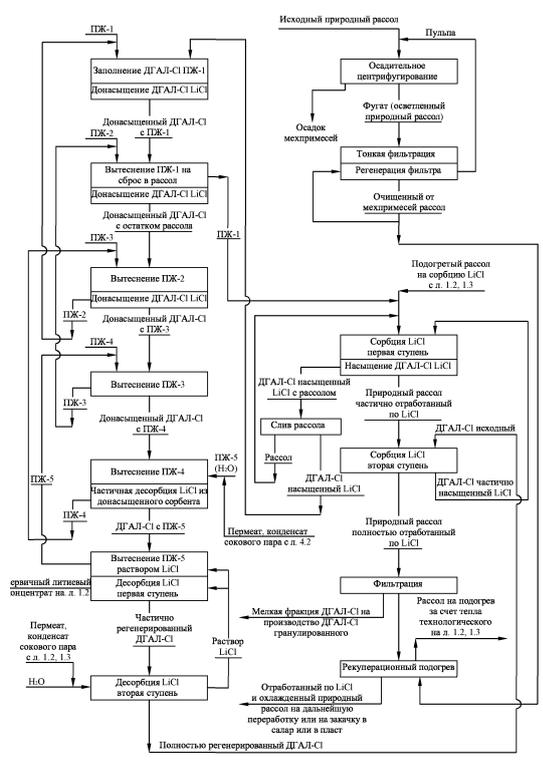
(57) Разработан промышленный способ получения литиевого концентрата из природных литиеносных рассолов. Сначала рассол подвергают очистке от взвешенных частиц, затем фильтруют через неподвижный слой гранулированного сорбента на основе соединения состава $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-Cl), получая первичный литиевый концентрат. Процесс проводят в сорбционно-десорбционных модулях, состоящих из 4 колонн, две из которых постоянно находятся в стадии сорбции хлорида лития из рассола, одна из колонн пребывает в стадии отмывки сорбента от рассола и одна колонна постоянно находится в стадии десорбции LiCl. Последовательность работы колонн определяется автоматически по разработанной циклограмме. Полученный первичный литиевый концентрат переводят во вторичный по одному из вариантов. По первому варианту первичный литиевый концентрат поступает в испарительные бассейны, в которых осуществляется и его очистка от примесей кальция и магния пульпой карбоната лития при её карбонизации, получая осадок состава $\text{CaCO}_3 + 3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. После отделения осадка солей кальция и магния вторичный литиевый концентрат доводят до содержания LiCl 190-200 кг/м³.

A1

201992445

201992445

A1



Способ получения литиевого концентрата из литиеносных природных рассолов и его переработки в хлорид лития или карбонат лития

Область техники

Настоящее изобретение относится к гидрометаллургии лития и может быть использовано для получения литиевых концентратов путем обогащения природных литиевых рассолов и производства из этих концентратов товарных литиевых продуктов.

Уровень техники

В мировой практике литиевые продукты получают как из твердо-минеральных (сподумен, лепидолит, петалит), так и из гидроминеральных литиеносных сырьевых источников (озерные рассолы, рассолы саларов, глубинные подземные рассолы, минерализованные воды).

При этом если в прошлом столетии производители литиевой продукции использовали преимущественно твердо-минеральные сырьевые источники, то в XXI веке предпочтение отдается литиеносному гидроминеральному сырью, поскольку использование сырьевых источников данного вида позволяет не только строить литиевые предприятия с более высокими экономическими и экологическими показателями, но и создавать производственные комплексы глубокой переработки сырья данного типа ввиду его поликомпонентности и доступности выделения других ценных компонентов (Остроушко Ю.И., Дегтярева Т.В. Гидроминеральное сырье – неисчерпаемый источник лития. Аналитический обзор. ЦНИАТОМИНФОРМ, 1999 г, 64 с.) [1].

Все современные технологии получения солей лития из литиеносного гидроминерального сырья основаны на его обогащении по литию. Обогащение по литию традиционного литиеносного гидроминерального сырья (природные рассолы хлоридного натриевого типа с низким содержанием магния и кальция), как правило, осуществляют последовательным высаливаем макрокомпонентов при упаривании (NaCl , KCl , $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и одновременным концентрированием исходного рассола по литию до содержаний, позволяющих производить из полученных литиевых концентратов хлорид и (или) карбонат лития чистотой 98 – 99% (пат. США 4243392, пат. США 274834) [2, 3]. Очистку от примесей (SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) производимых таким образом литиевых концентратов производят с переводом примесей в труднорастворимые соли CaSO_4 , CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с использованием в качестве реагентов CaCl_2 , CaO , Na_2CO_3 (пат. США 4271131)

[4]. После реагентной очистки перед получением литиевых продуктов из литиевых концентратов, как правило, извлекают бор в виде борной кислоты экстракцией высокомолекулярными спиртами (патент США 5219550) [5].

Для получения литиевых продуктов более высокой квалификации производимой из литиевых концентратов соли лития LiCl и Li_2CO_3 перерабатываются в более чистые соли либо с использованием изопропилового спирта в котором в отличие от нерастворимых NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 хлорид лития хорошо растворим (патент США 4271131) [4], либо карбонизируя карбонат лития до его полного перевода в растворимый и свободный от основных примесей бикарбонат лития с последующей декарбонизацией и осаждением более чистого карбоната лития (патент США 6207126) [6].

Таким образом, при получении из традиционного литиеносного гидроминерального сырья литиевого концентрата его глубокая очистка от примесей не предусматривается, так как она весьма затруднительна. Повышение чистоты производимых из такого концентрата литиевых продуктов осуществляют путем переочистки полученных продуктов.

Из нетрадиционного литиеносного гидроминерального сырья (природные рассолы хлоридного магниевого, хлоридного кальциевого и смешанных типов) получить литиевые концентраты с высокой концентрацией лития традиционными галлургическими методами невозможно, так как при его упаривании неизбежно образование и высаливание двойных солей типа $\text{LiCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiCl}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ совместно с высаливаемыми кристаллогидратами $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Поэтому получение литиевых концентратов из нетрадиционного литиеносного гидроминерального сырья возможно только путем селективного извлечения лития с последующим концентрированием до содержания лития, позволяющего производить карбонат или хлорид лития. Появление патентов США, описывающих использование для селективного выделения лития из литиеносных рассолов сорбентов представляющих собой микрокристаллические алюминаты лития, синтезированные в порах ионообменной смолы (патенты США 4159311, 4221767, 4347327, 4477367, 5389349) [7-11]. Однако в реальных условиях эксплуатации таких сорбентов выяснилось, что, во-первых, макропоры смолы забиваются содержащимися в рассолах механическими примесями, затрудняя доступ лития к кристаллам селективного сорбента, во-вторых, кристаллы селективного сорбента очень быстро вымываются из носителя.

Позднее был предложен способ извлечения лития из литиеносных рассолов с помощью сорбента на основе крупнокристаллической разновидности соединения

$\text{LiX}/\text{Al}(\text{OH})_3$, где X – OH^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} способного внедрять литий без нарушения структуры (патент США 5599516) [12].

Однако основными недостатками данного способа явились большие потери сорбента вследствие разрушения (растрескивания) его кристаллов вследствие неизбежных локальных перенапряжений в синтезируемых кристаллах и необходимости при извлечении лития из насыщенного сорбента нагревать десорбирующую жидкость до 90°C .

Разработан процесс получения литиевого концентрата обогащением природных литиеносных рассолов на гранулированном сорбенте, основой которого является композит-аморфная разновидность соединения состава $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ¹, где $m=3-5$, с дефектом в его структуре, что позволяет при соответствующей подготовке сорбента (водной обработке) создавать дефицит лития в его составе и осуществлять обратимый процесс интеркаляции хлорида лития в среде рассола и его деинтеркаляции в среде пресной воды (Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья) [13].

Способ получения гранулированного сорбента селективного к литию описан в следующих источниках заявка РСТ/ДЕ. 01.04062, Германия [14], патенты РФ 2223142, 2455063 [15, 16]. На основе данного сорбента разработан способ селективного извлечения хлорида лития из литиеносных природных рассолов с выделением первичного литиевого концентрата способного к дальнейшему концентрированию по литию любым из известных способов, включая упаривание. Использование гранулированного сорбента на основе аморфной разновидности соединения $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ вместо кристаллических гранул, из гидратированного соединения $\text{LiCl}/\text{Al}(\text{OH})_3$ позволяет вести все технологические операции процесса обогащения при комнатной температуре, получая при этом первичный литиевый концентрат, содержащий в зависимости от концентрации лития в рассоле 4,0 – 6,0 г/л хлорида лития с остаточным содержанием макроосновы рассола не более 6,0 г/л. Для минимизации массы единовременной загрузки гранулированного сорбента в данной разработке использовали сорбционно-десорбционный обогатительный модуль с движущимся слоем сорбента. Основанный на использовании гранулированного селективного сорбента способ получения хлорида лития из литиеносных рассолов и установка для его осуществления описаны (заявка РСТ/ДЕ 01/04061, Германия) [17].

¹ В дальнейшем ДГАЛ-Сl хлорсодержащая разновидность двойного гидроксида алюминия, лития

Однако наряду с несомненными вышеописанными достоинствами данный способ имеет недостатки, одним из которых является высокая степень истирания сорбента (выше 37% в год) в процессе его движения в оборудовании. Хлорид лития, получаемый по данному способу, имеет чистоту не выше 98%. Получение наиболее востребованного соединения лития карбоната лития данный способ не предусматривает. Кроме того, реализация способа в варианте движущегося слоя сорбента требует разработки сложного нестандартизированного оборудования, что увеличивает затраты при практической реализации данного способа.

С целью устранения недостатков этого технологического процесса предложен способ получения литиевого концентрата из природных рассолов и его переработки в литиевые продукты (патент РФ 2516538) [18].

Устранение вышеуказанных недостатков достигается тем, что в предлагаемом способе получения литиевого концентрата из литиеносных рассолов процесс обогащения рассола по литию осуществляют в сорбционно-десорбционном модуле, состоящем из двух колонн, заполненных гранулированным селективным сорбентом. Одна из колонн постоянно находится в режиме насыщения (интеркаляции) лития, в то время как другая колонна находится в режиме удаления рассола и извлечения (деинтеркаляции) лития из насыщенного гранулированного сорбента. Режим движения рассола через колонну на стадии насыщения может быть либо проточным, либо порционным (порции рассола заданного объема с различным содержанием LiCl возрастающим в порядке использования порций). При порционном режиме движения рассола первая порция рассола, прошедшая операцию контакта с гранулированным сорбентом, считается отработанной по содержанию лития. Удаление рассола из насыщенного гранулированного сорбента осуществляют ступенчатым вытеснением порциями раствора хлорида натрия либо порциями литиевого концентрата. Десорбцию хлорида лития из освобожденного от рассола гранулированного сорбента также осуществляют ступенчато порциями воды с различным содержанием LiCl до полного удаления интеркалированного хлорида лития из гранулированного сорбента. Получаемый первичный литиевый концентрат – водный раствор LiCl концентрацией 5,0 – 5,5 кг/м³, содержащий CaCl₂, MgCl₂, NaCl, KCl, сульфат-ионы в виде примесей очищают от кальция и магния методом ионного обмена на катионите КУ-2 в Li-форме либо переводом в нерастворимые соединения CaCO₃ и Mg(OH)₂·3MgCO₃·3H₂O путем контактирования первичного литиевого концентрата с твердой фазой карбоната лития при температуре 60 – 90°C. Далее первичный литиевый концентрат подвергают концентрированию в испарительных бассейнах до содержания LiCl - 220-350 кг/м³ или обратнoосмотическим мето-

дом с последующим упариванием до содержания LiCl 350 – 400 кг/м^3 , высаливая при этом NaCl и KCl , разбавляют деминерализованной водой до содержания 190 – 210 кг/м^3 , подвергают реагентной очистке от кальция и магния и используют в качестве продуктивного литиевого концентрата для получения литиевых соединений: карбоната лития, моногидрата гидроксида лития, хлорида лития и др. Предложенный способ позволяет снизить степень истирания сорбента до 7 – 10% и довести чистоту производимого данным способом карбоната лития до 99,5%.

По своей технической сущности и достигаемому результату этот способ получения литиевого концентрата из литиеносных природных рассолов и его переработки по технической сущности и достигаемому результату является наиболее близким к заявляемому способу и выбран нами в качестве прототипа. Наряду с вышеописанными достоинствами способу прототипу свойственны следующие недостатки.

Одним из недостатков является невозможность достижения высокой степени извлечения лития из рассолов в условиях достижения высокой степени насыщения гранулированного сорбента. Для доведения динамической емкости по хлориду лития до значения близкого к прогнозируемому значению в условиях, обеспечивающих максимальную движущую силу процесса интеркаляции лития, то есть при фильтрации исходного рассола через слой сорбента «на проток», степень извлечения хлорида лития из рассола составляет 50 – 55%. При ступенчатом режиме контакта рассола с сорбентом степень извлечения хлорида лития можно повысить до 75 – 80%, но при этом общий объем фильтруемого через сорбент рассола за один и тот же промежуток времени возрастает в несколько раз. Особенно это негативно сказывается при переработке рассола с низким содержанием LiCl (ниже 1 кг/м^3), общий объемный расход фильтруемого через сорбент рассола оказывается за пределами реальной пропускной способности оборудования.

Вторым существенным недостатком данного способа является организация процесса вытеснения рассола из слоя сорбента вытесняющей жидкости в направлении «сверху – вниз» и использование в качестве вытесняющей жидкости раствора хлорида натрия или первичного литиевого концентрата. Движение вытесняющей жидкости в направлении «сверху – вниз» приводит к существенному уплотнению слоя сорбента и повышению гидравлического сопротивления. Ввиду высокого содержания в рассоле CaCl_2 и MgCl_2 в процессе контакта рассола с раствором хлорида натрия при вытеснении происходит высаливание хлорида натрия из раствора и отложение его твердой фазы в слое сорбента. Использование первичного литиевого концентрата в качестве высаливающей жидкости приводит к снижению выхода товарного первичного литиевого концентрата.

Кроме того, очистка первичного литиевого концентрата в способе прототипе сопряжено либо с высокими капитальными затратами в случае использования варианта ионообменной очистки на катионите КУ-2 в Li-форме либо, с низкой производительностью процесса очистки в случае варианта удаления кальция и магния в виде труднорастворимых соединений при контакте нагретого первичного литиевого концентрата с твердой фазой карбоната лития, что является существенным недостатком данного способа. К недостаткам способа – прототипа также следует отнести: отсутствие технологических решений по очистке природного литиеносного рассола от механических примесей, отсутствие мероприятий по утилизации твердого отхода производства в виде хлорида натрия при упаривании маточного раствора операции содового осаждения карбоната лития; невозможность получения карбоната лития батарейного качества (квалификация 99,9%) ввиду повышенного содержания примесей в виде щелочных металлов, кальция и магния. Кроме всего прочего способ не предусматривает получения из вторичного литиевого концентрата безводного хлорида лития, являющегося наряду с карбонатом лития, востребованным товарным литиевым продуктом.

Предлагаемый способ получения литиевого концентрата из литиеносных природных рассолов и его переработки в хлорид лития и (или) карбонат лития сохраняет все преимущества прототипа и устраняет его основные недостатки.

Сущность изобретения

Технический результат, позволяющий устранить указанные недостатки, достигается тем, что в предлагаемом способе природный рассол предварительно освобождается от взвешенных частиц путем осадительного центрифугирования рассола с выводом образовавшегося осадка и последующей фильтрацией фугата на фильтрах тонкой очистки, регенерируемых обратной промывкой потоком отфильтрованного рассола с последующей подачей потока отработанного регенерирующего рассола на операцию осадительного центрифугирования совместно с исходным литиеносным природным рассолом, если содержание взвешенных частиц в исходном природном литиеносном рассоле составляет $1,0 \text{ кг/м}^3$ и выше или путем фильтрации исходного природного литиеносного рассола на фильтрах тонкой очистки, регенерируемых обратной промывкой потоком отфильтрованного рассола с последующим осадительным центрифугированием потока отработанного регенерирующего раствора с выводом осадка и подачей фугата на операцию фильтрации совместно с исходным природным литиеносным рассолом, если содержание взвешенных частиц в исходном природном рассоле ниже $1,0 \text{ кг/м}^3$.

Технический результат достигается тем, что получение первичного литиевого концентрата осуществляется путем его сорбционного обогащения по литию с использованием гранулированного сорбента на основе соединения: $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $m=3-5$; первичный литиевый концентрат производят в сорбционно-десорбционных модулях, состоящих из четырех заполненных гранулированным сорбентом колонн каждая, две из которых пребывают в стадии сорбции хлорида лития из рассола, одна из колонн пребывает в стадии отмывки насыщенного хлоридом лития сорбента от рассола и одна колонна пребывает в стадии десорбции хлорида лития из сорбента, отмытого от рассола, поток очищенного от взвешенных частиц рассола всегда пропускают вначале через колонну с частично насыщенным хлоридом лития сорбентом (первая ступень сорбции), затем через колонну с сорбентом, прошедшую стадию десорбции хлорида лития из сорбента (вторая ступень сорбции) при этом после полного насыщения хлоридом лития сорбента в первой по ходу потока рассола колонне ее переводят в стадию отмывки сорбента от рассола, колонну, находившуюся в стадии отмывки сорбента от рассола переводят в стадию десорбции хлорида лития из насыщенного сорбента, колонну, пребывавшую в стадии десорбции хлорида лития из насыщенного сорбента, переводят в стадию сорбции в качестве колонны второй ступени, используя в качестве первой ступени сорбции колонну с частично насыщенным сорбентом, которую на предыдущей стадии сорбции использовали в качестве колонны второй ступени, далее цикл повторяют по экспериментально обоснованной циклограмме; линейную скорость жидких фаз в колоннах на всех стадиях производства первичного литиевого концентрата поддерживают на уровне 5 – 7 м/ч, при этом отмывку сорбента от рассола осуществляют предварительным сливом рассола из колонны, затем ступенчатой промывкой сорбента последовательно пятью порциями промывной жидкости в направлении снизу вверх объемом, составляющим 1/3 от объема сорбента в колонне каждая, четыре порции из пяти представляют собой промывные жидкости с различным содержанием компонентов рассола в порядке снижения их содержания по ступеням промывки, а пятая порция представляет собой объем пресной воды, причем первой порцией промывной жидкости заполняют колонну и вытесняют ее из колонны второй порцией промывной жидкости, направляя вытесненный объем на смешение с очищенным от взвешенных частиц природным литиеносным рассолом, вторую порцию промывной жидкости вытесняют из колонны третьей порцией промывной жидкости и используют в следующем цикле отмывки как первую порцию промывной жидкости, третью порцию промывной жидкости вытесняют из колонны четвертой порцией промывной жидкости и используют в следующем цикле как вторую порцию промывной жидкости, четвертую порцию промывной жидкости вытесняют пятой порцией промывной жидкости (пресной водой) и исполь-

зуют в следующем цикле как третью порцию промывной жидкости, пятую порцию промывной жидкости вытесняют из колонны соответствующей порцией десорбирующей жидкости и используют в следующем цикле как четвертую порцию промывной жидкости, в качестве пятой порции промывной жидкости в следующем цикле использую свежую порцию пресной воды, десорбцию хлорида лития из отмытого от рассола сорбента осуществляют последовательной ступенчатой фильтрацией заданных объемов десорбирующих жидкостей, исходя из того, что первый объем десорбирующей жидкости, представляющий собой разбавленный водный раствор хлорида лития с примесью остатка компонентов рассола (десорбирующая жидкость первой ступени) после контакта с сорбентом выводят из процесса в качестве первичного литиевого концентрата, второй объем десорбирующей жидкости, представляющий собой пресную воду (десорбирующая жидкость второй ступени), после контакта с сорбентом используют в качестве десорбирующей жидкости первой ступени стадии десорбции в следующем цикле совместно с объемом десорбирующей жидкости, вытесненной из колонны соответствующим объемом литиеносного рассола на стадии сорбции следующего цикла;

Технический результат достигается тем, что полученный из литиеносного природного рассола первичный литиевый концентрат превращают во вторичный литиевый концентрат одним из вариантов:

по первому варианту первичный литиевый концентрат подвергают гелиоконцентрированию по хлориду лития в испарительном бассейне с одновременной очисткой от кальция и магния путем предварительного деления первичного литиевого концентрата на два потока, в одном из которых распульповывают заданное весовое количество карбоната лития, пульпу карбонизируют углекислым газом или газовой смесью, содержащей CO_2 , в режиме циркуляции пульпы до полного растворения карбоната лития, далее этот поток смешивают с другим потоком первичного литиевого концентрата, смешанный раствор направляют в испарительный бассейн для концентрирования жидкой фазы по LiCl до 220 кг/м^3 , декарбонизации постепенного перевода растворимых хлоридов кальция и магния в труднорастворимые соединения CaCO_3 и $\text{Mg(OH)}_2 \cdot 3\text{Mg(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которые отделяют от содержащего NaCl и KCl в качестве основных примесей концентрированного раствора хлорида лития, доводя полученный вторичный литиевый концентрат до содержания LiCl $190\text{-}200 \text{ кг/м}^3$, используемого в дальнейшем для получения хлорида лития или карбоната лития;

по второму варианту заданное весовое количество Li_2CO_3 распульповывают в произведенном обратноосмотическим концентрированием - опреснением первичного литие-

вого концентрата, пульпу карбонизируют углекислым газом или газовой смесью, содержащей CO_2 , в режиме циркуляции пульпы до полного растворения карбоната лития, раствор нагревают до температуры 80 - 85°C при вакууммировании до 0,5 ат, декарбонизируют, направляя выделяющийся углекислый газ на операцию карбонизации пульпы, приготовленной из карбоната лития и обратноосмотического литиевого концентрата и одновременно переводя CaCl_2 и MgCl_2 в нерастворимые осадки CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которые отделяют от жидкой фазы, жидкую фазу, представляющую собой водный раствор LiCl с примесью NaCl и KCl концентрируют по хлориду лития электродиализным или термическим путем, или их комбинацией после чего раствор LiCl доводят до концентрации 190 – 200 кг/м³ (вторичного литиевого концентрата), используемого в дальнейшем для получения хлорида лития или карбонат лития;

Технический результат достигается тем, что получение хлорида лития из вторичного литиевого концентрата подвергают вначале реагентной очистке от магния, кальция, сульфат и борат-ионов с использованием в качестве реагентов гидроксид или оксид бария и углекислый газ, затем глубокой ионообменной очистке на полиамфолите Lewatit 208-TP в Li-форме или его аналогах, концентрированию упариванием до содержания LiCl 485 – 490 кг/м³ (хлоридный литиевый рассол), высаливая при этом кристаллы NaCl и KCl , полученный хлоридный литиевый рассол охлаждают до комнатной температуры, выпавшие кристаллы NaCl и KCl с примесью кристаллов $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ отделяют от жидкой фазы, кристаллы промывают ступенчато в режиме репульпации и отжима тремя порциями промывного хлоридного рассола объемом равным двум объемам порции промываемых кристаллов каждая, две порции из которых представляют собой смешанные хлоридные растворы ($\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{LiCl}$) в порядке снижения содержания в них LiCl , а третья порция представляет собой смешанный раствор хлоридов щелочных металлов, не содержащих LiCl , первую порцию промывного хлоридного раствора (отработанную промывную жидкость) направляют на операцию упаривания, предварительно смешивая с очищенным от примесей вторичным литиевым концентратом, две другие порции промывного хлоридного раствора используют для последовательной ступенчатой промывки следующей порцией кристаллов, свежую (третью) порцию хлоридного промывного раствора готовят растворением в деминерализованной воде хлорида натрия или хлорида натрия с примесью хлорида калия, при этом охлажденный и освобожденный от кристаллов выпавших солей хлоридный литиевый рассол с остаточным содержанием $\text{NaCl} + \text{KCl}$ не более 2 кг/м³ упаривают до перехода LiCl в твердую фазу хлорида лития моногидрата, остаток маточного раствора операции упаривания хлоридного литиевого рассола и кристаллизации $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ отделяют от

кристаллов хлорида лития моногидрата и смешивают с поступающим на упаривание очищенным вторичным литиевым концентратом, кристаллы хлорида лития моногидрата отмывают от остатка маточного раствора промывной жидкостью состава (% мас.): LiCl – (98,5 – 99,0), LiOH – (1,0 – 1,5), отработанную жидкость подкисляют соляной кислотой до $\text{pH}=6-7$ и смешивают с поступающим на упаривание очищенным вторичным литиевым концентратом, промытые кристаллы $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ освобождают от остаточной щелочности контактом с расчетным количеством соляной кислоты и сушат до получения безводного хлорида лития путем двухступенчатой сушки в потоке воздуха, поддерживая температуру в зоне сушки на первой ступени 85 - 90°C, на второй ступени 108 - 110°C при влагосодержании воздушного потока на выходе из зон сушки 75 – 80%, другой поток вторичного литиевого концентрата используют для осаждения из него карбоната лития при контакте с раствором карбоната натрия или раствором карбоната натрия, содержащим карбонат калия, осажденный карбонат лития отделяют от маточного раствора операции осаждения Li_2CO_3 центрифугированием и направляют на распульповку с частью потока первичного литиевого концентрата или с потоком обратноосмотического литиевого концентрата, маточный раствор операции осаждения карбоната лития подкисляют соляной кислотой до $\text{pH}=6,0 - 6,5$, упаривают до достижения концентрации LiCl в жидкой фазе 485 – 490 кг/м³, жидкую фазу отделяют от высаленных кристаллов NaCl с примесью кристаллов KCl и смешивают с потоком вторичного литиевого концентрата, используемого для получения хлорида лития, кристаллы NaCl с примесью кристаллов KCl отмывают от остатка маточного раствора, смешивают с отмытыми кристаллами NaCl и KCl , высаленными в процессе упаривания потока вторичного литиевого концентрата при производстве LiCl , растворяют в расчетном объеме деминерализованной воды, получая хлоридный раствор щелочных металлов с концентрацией NaCl 250 – 260 кг/м³, полученный раствор подвергают мембранному электролизу, производя раствор NaOH и водород на катоде и хлор на аноде, производимый водород смешивают с потоком природного газа, смесь газов сжигают, используя тепловую энергию для получения греющего пара, который в свою очередь применяют в качестве теплоносителя при упаривании литиевых концентратов и маточного хлоридного раствора операции осаждения Li_2CO_3 , содержащим CO_2 топочным газом карбонизируют раствор Na_2CO_3 , превращая его в раствор Na_2CO_3 (карбонатный раствор) и используя в качестве осадительного реагента на операции осаждения карбоната лития, анодный хлор эжектируют потоком водного раствора карбамида, производя таким образом раствор соляной кислоты, используемой для подкисления карбонатсодержащих растворов перед их упариванием и для регенерации отработанного полиамфолита Lewatit 280-TP;

Технический результат достигается тем, что получение технического карбоната лития из вторичного литиевого концентрата прошедшего реагентную очистку от кальция, магния, сульфат и борат-ионов осуществляют осаждением карбоната лития из всего потока вторичного литиевого концентрата путем контакта при перемешивании и температуре 90 - 95°C с раствором карбоната натрия, содержащем карбонат калия, при этом после отделения от маточного раствора осаждают одну часть карбоната лития используют для получения раствора бикарбоната лития и далее для очистки первичного литиевого концентрата или обратноосмотического литиевого концентрата от кальция и магния, другую (продуктивную) часть карбоната лития промывают ступенчато в режиме распульпации и центрифугирования тремя порциями промывного раствора объемом равным трем объемам порции промываемого карбоната лития при температуре 90 - 95°C, вначале двумя порциями насыщенного раствора карбоната лития в порядке снижения в них содержания натрия и хлорид-иона и затем порцией деминерализованной воды, при этом первую порцию промывного раствора после контакта с карбонатом лития направляют на операцию получения пульпы Li_2CO_3 , используемой для карбонизации, перевода твердой фазы Li_2CO_3 в раствор LiHCO_3 и использованием для очистки первичного литиевого концентрата или обратноосмотического литиевого концентрата от кальция и магния, две другие порции промывного раствора используют для последовательной ступенчатой промывки следующей порции карбоната лития, отмытые кристаллы карбоната лития подвергают СВЧ сушке до остаточного содержания влаги 0,4% мас.;

Технический результат достигается тем, что получение карбоната лития батарейного качества из вторичного литиевого концентрата прошедшего реагентную очистку от кальция, магния, сульфат и борат-ионов и глубокую ионообменную очистку от кальция и магния на полиамфолите Lewatit 208-TP в Li-форме осуществляют осаждением насыщенным водным раствором карбоната аммония при комнатной температуре, осадок карбоната лития отделяют от маточного раствора хлорида аммония, одну часть осадка карбоната лития используют для получения раствора бикарбоната лития далее применяемого для очистки первичного литиевого концентрата или обратноосмотического литиевого концентрата от кальция и магния, другую (продуктивную) часть осадка карбоната лития промывают ступенчато в режиме репульпации и центрифугирования тремя порциями промывного раствора объемом равным трем объемам порции промываемого карбоната лития каждая при температуре 90 - 95°C, причем вначале двумя порциями насыщенного раствора карбоната лития в порядке снижения в них содержания аммония и хлорид-ионов и затем порцией деминерализованной воды, первую порцию промывного раствора после контакта

с карбонатом лития направляют на операцию получения пульпы Li_2CO_3 , используемой для карбонизации, перевода твердой фазы Li_2CO_3 в раствор LiHCO_3 и применения для очистки первичного литиевого концентрата или обратноосмотического литиевого концентрата от кальция и магния, две другие порции промывного раствора используют для последовательной промывки следующей порции карбоната лития, отмытые кристаллы карбоната лития подвергают СВЧ сушке до остаточного содержания влаги 0,2% мас, из маточного раствора операции осаждения карбоната лития высаливают хлорид аммония упариванием, после отделения от маточного раствора упаривания отмывают от остатка маточного раствора, отработанный промывной раствор направляют на упаривание, смешивая с маточным раствором операции осаждения карбоната лития, в свою очередь маточный раствор операции упаривания и высаливания кристаллов хлорида аммония, представляющий собой раствор LiCl 480 – 490 кг/м³ с примесью NH_4Cl смешивают с вторичным литиевым концентратом перед его ионообменной очисткой на полиамфолите Lewatit 208-TP в Li-форме, отмытый от маточного раствора хлорид аммония разлагают, обрабатывая водной пульпой содержащей в виде твердой фазы CaO или CaO с примесью MgO , SiO_2 и Fe_2O_3 , удаляя выделяющийся аммиак, смешивая его с углекислым газом в соотношении 2 : 1 и абсорбируя смесь газов водой при охлаждении в ступенчато противоточном режиме контакта жидкой и газовой фаз с выводом отработанного абсорбента в виде насыщенного раствора карбоната аммония, используемого для осаждения карбоната лития, образующуюся после удаления аммиака пульпу разделяют фильтрацией или центрифугированием, жидкую фазу, представляющую собой раствор хлористого кальция с примесью NaCl и KCl выводят из процесса и используют в коммунальном хозяйстве в качестве реагента для укрепления грунтовых дорог (летний период) и в качестве противогололедного реагента (зимний период), твердую фазу, представляющую собой MgO с примесью SiO_2 и Fe_2O_3 , используют для производства магниевых продуктов, оксид кальция и углекислый газ, необходимые для разложения хлорида аммония и производства раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, получают путем термического разложения осадка солей CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, образующихся на операции очистки первичного литиевого концентрата от кальция и магния в смеси с измельченным природным известняком или доломитом.

Преимущества предлагаемых решений по сравнению со способом прототипа состоят:

1. В расширении диапазона литиеносных гидроминеральных сырьевых источников пригодных для производства соединений лития за счет использования литиеносных природных рассолов, содержащих в своем составе взвешенные частицы;

2. В повышении степени селективного извлечения хлорида лития при сорбционном обогащении литиеносных природных рассолов по хлориду лития на гранулированном сорбенте ДГАЛ-С1 с получением первичного литиевого концентрата;

3. В снижении потерь хлорида лития и сокращении энергозатрат при производстве литиевого концентрата за счет разработки рациональной схемы удаления рассола из колонн сорбционно-десорбционных модулей перед операцией десорбции;

4. В более экономичном способе очистки первичного литиевого концентрата или обратноосмотического литиевого концентрата от кальция и магния;

5. В получении безводного хлорида лития квалификацией, соответствующей ТУ 95.1926-89 и пригодного для получения металлического лития батарейного качества;

6. В исключении при производстве технического Li_2CO_3 использования привозной соды путем замены на содовый раствор, производимый из маточного раствора операции осаждения Li_2CO_3 и отходящего топочного газа;

7. В возможности производства из первичного литиевого концентрата карбоната лития батарейного качества с заменой привозного дорогостоящего реагента соды на более дешёвый местный известняк или доломит.

Сведения, подтверждающие возможность реализации предлагаемого изобретения представлены на фигурах 1 – 4 и в примерах.

Перечень чертежей

Фиг. 1. (листы 1.1, 1.2, 1.3, 1.4) Технологическая схема получения из литиеносных природных рассолов первичного литиевого концентрата и переработки его в безводный хлорид лития

Фиг. 2. Схема работы сорбционно-десорбционного модуля из четырех колонн с гранулированным селективным сорбентом ДГАЛ-С1

Фиг. 3. (листы 3.1, 3.2, 3.3). Технологическая схема получения первичного литиевого концентрата из литиеносных природных рассолов и переработки его в технический карбонат лития по содовой схеме.

Фиг. 4. (листы 4.1, 4.2, 4.3) Технологическая схема получения первичного литиевого концентрата из литиеносных природных рассолов и переработка его в карбонат лития батарейного качества по известковой схеме.

Примечание: В схемах 1, 3, 4 приняты сокращения: ДГАЛ-С1-гранулированный сорбент на основе хлорсодержащей разновидности двойного гидроксида алюминия, лития; ПЖ – промывная жидкость.

Ниже приводится описание реализации предлагаемого способа.

В соответствии с технологической схемой (фиг. 1) получения первичного литиевого концентрата из литиеносного природного рассола и его переработку в безводный хлорид лития осуществляют следующим образом. Исходный природный рассол проходит стадию очистки от механических примесей. При содержании механических примесей 1,0 кг/м³ и выше рассол подвергают вначале осадительному центрифугированию, затем тонкой фильтрации. Регенерацию отработанных фильтрующих элементов осуществляют потоком отфильтрованного рассола, подаваемому противоточно направлению рассола при фильтрационной очистке. Отработанный рассол операции регенерации фильтрующих элементов смешивают с исходным природным рассолом, поступающим на центрифугирование.

Очищенный от механических примесей рассол направляют вначале на рекуперационный подогрев потоком отработанного по литию рассола, прошедшего передел сорбционного обогащения, затем на подогрев за счет утилизации технологического тепла, выделяемого на операциях упаривания и охлаждения, где природный рассол используют в качестве хладагента.

Подогретый рассол поступает в сорбционно-десорбционный комплекс на селективную двухступенчатую сорбцию хлорида лития гранулированным сорбентом ДГАЛ-С1. На первой ступени сорбции поток рассола контактирует с частично насыщенным сорбентом, обеспечивая тем самым полное насыщение последнего за временной период, отводимый на операцию сорбции. В то же время на второй ступени сорбции поток рассола, освобожденный от хлорида лития на 45 – 55% контактирует с исходным (свежим) сорбентом, где освобождается от хлорида лития еще на 45 – 55%, частично насыщая сорбент. Рассол, прошедший стадию сорбции (маточный рассол) подвергают фильтрации с целью улавливания выносимой из колонн мелкой фракции сорбента. Сорбент первой ступени, насыщенный хлоридом лития, освобождают от рассола вначале путем его слива из колонны и возврата слитого объема на сорбцию затем ступенчатой последовательной промывкой пятью объемами промывной жидкости, четыре из которых содержат промывную жидкость с различным содержанием компонентов рассола в порядке снижения содержания с ростом ступеней промывки, а пятая порция представляет собой пресную воду. Первой порцией

промывной жидкости (ПЖ-1) заполняют освобожденную от рассола колонну и вытесняют ее из колонны второй порцией промывной жидкости (ПЖ-2). Направляя вытесненный объем на смешение с очищенным от взвешенных частиц и подогретым природным литиеносным рассолом, вторую порцию промывной жидкости вытесняют из колонны третьей порцией промывной жидкости (ПЖ-3) и используют в следующем цикле как ПЖ-1, третью порцию промывной жидкости вытесняют из колонны четвертой промывной жидкостью (ПЖ-4) и используют в следующем цикле как ПЖ-2, четвертую порцию промывной жидкости вытесняют пятой порцией промывной жидкости (пресная вода) и используют в следующем цикле как ПЖ-3, пятую порцию промывной жидкости вытесняют из колонны соответствующей порцией десорбирующей жидкости (водный раствор LiCl) и используют в следующем цикле как ПЖ-4. В качестве пятой порции промывной жидкости в следующем цикле используют свежую порцию пресной воды, такая организация удаления рассола из колонны является оптимальной, поскольку обеспечивает достаточно глубокую степень удаления рассола (выше 98%) при минимальном количестве ступеней отмывки, равном пяти. Из отмытого от рассола, насыщенного хлоридом лития сорбента десорбируют заданное количество хлорида лития фильтрацией через слой сорбента порцией заданных объемов десорбирующих жидкостей, исходя из того, что первая порция десорбирующей жидкости, представляющая собой разбавленный водный раствор хлорида лития с примесью остатка компонентов рассолов после контакта с сорбентом выводят из процесса в качестве первичного литиевого концентрата. Вторая порция десорбирующей жидкости, представляющая собой пресную воду после контакта с сорбентом используют в качестве десорбирующей жидкости первой ступени в следующем цикле совместно с объемом десорбирующей жидкости, вытесненной из сорбента соответствующим объемом литиеносного рассола на стадии сорбции следующего цикла. Более подробно схема цикла работы сорбционно-десорбционного модуля из четырех колонн представлена на фиг. 2. Полученный первичный литиевый концентрат фильтруют с целью улавливания мелкой фракции сорбента выносимого из сорбционно-десорбционных колонн в процессе десорбции.

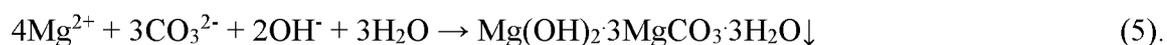
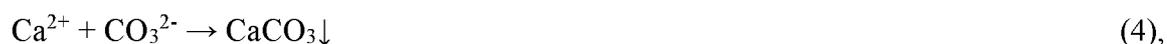
После фильтрации первичный литиевый концентрат подвергают обратноосмотическому концентрированию-опреснению, производя обратноосмотический литиевый концентрат общей минерализацией до 60 кг/м^3 , с одной стороны, и пермеат (деминерализованную воду с общей минерализацией не более 30 г/м^3), используемый в технологии в качестве промывной, вытесняющей и десорбирующей жидкостей, снижая, таким образом расход пресной воды. В свою очередь в обратноосмотическом литиевом концентрате, смешиваемый предварительно с отработанным регенератором ионообменной очистки вторичного

литиевого концентрата и промывным карбонатным раствором операции осаждения карбоната лития, распульповывают расчетное количество карбоната лития, пульпу карбонизируют углекислым газом до полного растворения карбоната лития и перехода его в раствор бикарбоната лития по реакции:



Полученный бикарбонатно-хлоридный литийсодержащий раствор концентрируют до содержания LiCl 190 – 200 кг/м³ упариванием с одновременной очисткой от кальция и магния, производя вторичный литиевый концентрат. При этом в случае использования для упаривания раствора природного гелиоконцентрирования в бассейнах, процесс естественного упаривания сопровождается постепенным разложением бикарбоната лития и переводом ионов кальция и магния в нерастворимые соединения анионами CO₃²⁻ и OH⁻, образующимися при разложении LiHCO₃.

Процесс может быть описан следующими химическими реакциями:

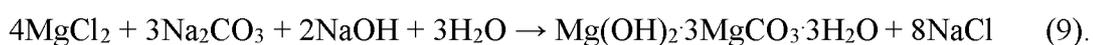


В случае отсутствия возможности использования природного гелиоконцентрирования хлоридно-бикарбонатный литийсодержащий раствор вначале нагревают при интенсивном перемешивании и разрежении 0,5 ат до температуры 85°С, проводя декарбонизацию и осаждая кальций и магний в нерастворимые соединения CaCO₃ и Mg(OH)₂·3MgCO₃·3H₂O. Процесс полной декарбонизации протекает в течение 45 – 60 минут. После завершения процесса декарбонизации и осаждения примесей раствор после подкисления упаривают с получением вторичного литиевого концентрата и конденсата сокового пара.

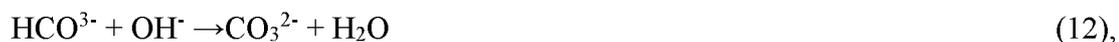
Полученный вторичный литиевый концентрат после смешивания с концентрированным раствором LiCl, полученным при переработке маточного раствора операции осаждения карбоната лития направляют на реагентную очистку от кальция, магния и сульфат-ионов вследствие повышения содержания примесей в результате упаривания вторичного литиевого концентрата. Реагентную очистку проводят, исходя из двух возможных вариантов. По первому варианту в качестве реагента для осаждения бария используют

BaCl₂, а в качестве реагента для очистки от кальция и магния расчетное количество Na₂CO₃.

Процесс очистки может быть описан следующими уравнениями химических реакций:



По второму варианту в качестве реагента для очистки вторичного литиевого концентрата от сульфат-ионов используют Ba(OH)₂, а в качестве реагента для очистки от кальция и магния раствор LiHCO₃, получаемый путем карбонизации углекислым газом пульпы, приготовленной из расчетных количеств карбоната лития и промывного карбонатного раствора. Процесс очистки по этому варианту может быть описан следующими химическими реакциями:



Целесообразность применения того или иного варианта очистки определяют на стадии проектирования производства.

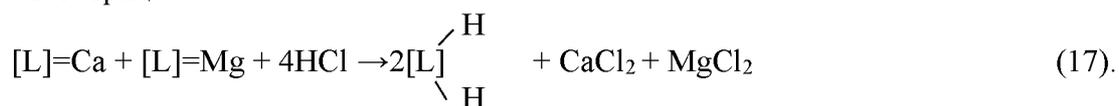
После фильтрации и отделения от твердой фазы осадков реагентно очищенный вторичный литиевый концентрат, представляющий собой раствор хлорида лития, делят на два заданных потока, один из которых направляют на осаждение Li₂CO₃ путем контакта с насыщенным раствором Na₂CO₃. Полученный Li₂CO₃ используют для очистки первичного литиевого концентрата или очистки обратноосмотического литиевого концентрата от кальция и магния. Другой поток раствора хлорида лития направляют на глубокую ионообменную очистку от остаточного количества кальция и магния на амфолите Lewatit 208-TP в Li-форме или его аналогах.

Процесс ионообменной очистки описывается следующими уравнениями:

1) Сорбция



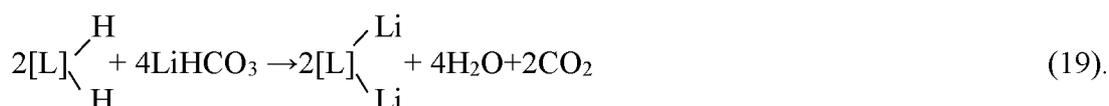
2) Регенерация



3) Перевод в Li-форму



Перевод смолы в Li-форму может быть осуществлен и раствором LiHCO_3 , используемым вместо раствора LiOH по реакции:



Отработанный регенерационный раствор направляют на смешение с обратноосмотическим литиевым концентратом для приготовления пульпы Li_2CO_3 карбонизацией и использования для очистки обратноосмотического литиевого концентрата или первичного литиевого концентрата от кальция и магния.

Прошедший глубокую очистку от кальция и магния поток вторичного литиевого концентрата упаривают до содержания LiCl 485 – 490 кг/м³, охлаждают до комнатной температуры, высаливая при этом NaCl и KCl из раствора до их остаточной суммарной концентрации, не превышающей 4 кг/м³.

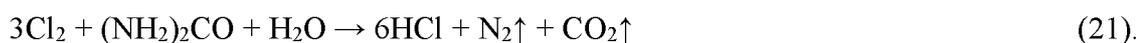
После отделения кристаллов NaCl и KCl от раствора LiCl последний упаривают, кристаллизуя моногидрат лития хлорида ($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$), образовавшиеся кристаллы отделяют от остатка жидкой фазы центрифугированием. Фугат возвращают на упаривание, кристаллы $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ отмывают от остатка маточного раствора хлоридно-щелочным раствором (1,0 – 1,5 % мас. LiOH в насыщенном растворе LiCl). Добавка LiOH в раствор LiCl обеспечивает перевод содержащихся в твердой фазе кристаллогидрата $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ остаточных примесей натрия и калия в промывной раствор. Содержащий натрий и калий отработанный

промывной раствор после подкисления направляют на смешивание с глубоко очищенным от кальция и магния вторичным литиевым концентратом и упаривание. Отмытые от маточного раствора кристаллы $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ направляют на двухстадийную сушку. Сушку ведут в токе воздуха. На первой стадии кристаллы хлорида лития моногидрата сушат до остаточного содержания влаги 10 – 12% мас. при температуре в зоне сушки 90°C. На второй стадии температуру в зоне сушки повышают до 110°C, получая безводный LiCl с остаточным влагосодержанием < 4% мас., соответствующий требованиям ТУ 95.1926-89. Во избежание концентрации водяных паров относительную влажность воздуха на выходе из зон сушки на обеих стадиях поддерживают в пределах 75 - 80°C. Высоленные в процессе упаривания очищенного от примесей вторичного литиевого концентрата кристаллы NaCl и KCl , содержащие кристаллы $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в качестве примеси, промывают насыщенным хлоридным раствором, приготовленным из смеси кристаллов NaCl и KCl . Отмытые кристаллы NaCl и KCl используют в качестве сырья для получения щелочного раствора (NaOH и KOH), который в свою очередь используют для получения карбонатного раствора (Na_2CO_3 и K_2CO_3). Литийсодержащий отработанный промывной раствор, образующийся в результате отмытки кристаллов NaCl и KCl , направляют на смешение с очищенным вторичным литиевым концентратом и упаривание. В свою очередь маточный раствор операции осаждения карбоната лития, представляющий собой раствор NaCl концентрацией 220 – 230 кг/м³ с примесью KCl (содержание 2 кг/м³) и Li_2CO_3 (содержание 11 – 12 кг/м³) подкисляют, декарбонизируют и упаривают, высаливая кристаллы NaCl и KCl , до достижения концентрации LiCl в упаренном растворе 485 – 490 кг/м³.

После отделения литийсодержащей жидкой фазы от кристаллов NaCl и KCl ее направляют на смешение с вторичным литиевым концентратом, поступающем на реагентную очистку от примесей. Кристаллы NaCl и KCl отмывают от маточного раствора конденсатом сокового пара, смешивают с кристаллами NaCl и KCl , выделенными в результате упаривания потока, глубоко очищенного от кальция и магния вторичного литиевого концентрата, направляемого для получения товарного хлорида лития, смесь кристаллов растворяют в конденсате сокового пара, производя водный раствор NaCl с примесью KCl с показателем общего солесодержания 260 – 270 кг/м³. Раствор глубоко чистят от примеси кальция и магния ионообменным способом на смоле Lewatit 208-TP в Na- форме и направляют на мембранный электролиз для получения раствора NaOH (катодит) и анодного хлор-газа. Катодит карбонизируют отходящим топочным газом, производя насыщенный раствор Na_2CO_3 в соответствии с реакцией:



Содовый раствор используют в качестве осадительного реагента для получения заданного количества Li_2CO_3 . Топочный газ является отходом процесса производства греющего пара в котле-утилизаторе при сжигании газовой смеси, состоящей из природного газа и водорода. Газовую смесь получают путем эжектирования потоком исходного природного газа катодного водорода из газоотделителя католитного контура мембранного электролизного агрегата. Анодный хлор превращают в 3,0N – 3,5N раствор соляной кислоты путем эжектирования потоком водного раствора карбамида анодного хлора из газоотделителя анолитного контура мембранного электролизного агрегата с последующей абсорбцией, сопровождаемой следующей химической реакцией:



Раствор соляной кислоты используют для регенерации ионообменной смолы, подкисления и декарбонизации растворов перед упариванием и для других целей производства.

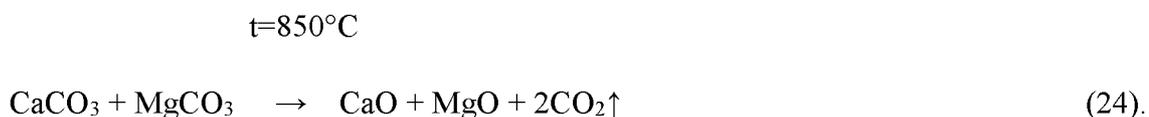
Технология получения первичного литиевого концентрата и его переработки в технический карбонат лития (фиг. 3) отличается от технологии получения первичного литиевого концентрата и его переработки в безводный хлорид лития только тем, что весь поток произведенного и очищенного от примесей кальция и магния вторичного литиевого концентрата перерабатывают в Li_2CO_3 по той же самой схеме.

Технология получения первичного литиевого концентрата и его переработку в карбонат лития батарейного качества представлена на фиг. 4. Главные отличия данной технологии от технологии получения технического карбоната лития (фиг. 3) заключается в том, что поток реагентноочищенного от примесей кальция и магния вторичного литиевого концентрата подвергают глубокой ионообменной очистке на амфолите Lewatit 208- TP в Li-форме или его аналогах, а осаждение карбоната лития из глубоко очищенного от примесей вторичного литиевого концентрата ведут карбонатом аммония по реакции:

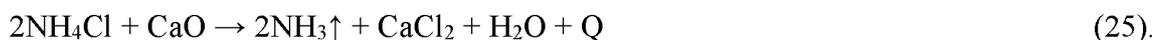


При этом маточный раствор операции осаждения, представляющий собой водный раствор NH_4Cl с небольшой примесью NaCl и KCl после подкисления, упаривают, высаливая NH_4Cl , до уровня содержания LiCl 485 - 490 кг/м³. Жидкую фазу после отделения кристаллов направляют на смешение с вторичным литиевым концентратом перед его ионообменной очисткой, а кристаллы NH_4Cl с примесями приводят во взаимодействие с

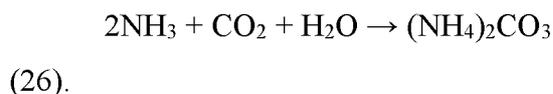
пульпой CaO или CaO с примесью MgO, производимых путем разложения осадка CaCO₃ с примесью 3MgCO₃·Mg(OH)₂·3H₂O или известняка и доломита по реакции:



Взаимодействие NH₄Cl с CaO в присутствии воды протекает с выделением тепла (Q) и сопровождается интенсивной отгонкой аммиака в соответствии с экзотермической реакцией:



В свою очередь газовую смесь аммиака с углекислым газом, образующимся при получении CaO абсорбируют водой при охлаждении в противоточном режиме, получая концентрированный раствор (NH₄)₂CO₃ по реакции:



Производимый таким образом раствор (NH₄)₂CO₃ используют для осаждения Li₂CO₃ из глубоко очищенного от примесей вторичного литиевого концентрата (реакция 22).

Маточную суспензию, образующуюся на операции известкового разложения NH₄Cl и отгонки NH₃, центрифугируют, отделяя твердую фазу MgO с примесью SiO₂ и Fe₂O₃ от жидкой фазы. Жидкая фаза, представляющая собой раствор CaCl₂ 250 – 270 кг/м³ с небольшой примесью NaCl и KCl 2 - 4 кг/м³ используют либо в коммунальном хозяйстве как противопопяляющее и антигололедное средство, либо в качестве реагента для снижения содержания сульфат-ионов в исходном природном рассоле, в случае если рассол характеризуется повышенным содержанием сульфат-ионов.

Поскольку содержание хлоридов натрия и калия в глубоко очищенном от кальция и магния вторичном литиевом концентрате находится в пределах 2 – 4 кг/м³, после отмывки осажденного карбоната лития от маточного раствора, суммарная концентрация натрия и калия в готовом продукте составляет менее 0,002% мас. Основной примесью в отмытом Li₂CO₃ является NH₄Cl. Однако в процессе сушки влажного карбоната лития NH₄Cl гид-

ролизуется, образуя в конечном итоге летучие продукты NH_3 и HCl в соответствии с уравнением химической реакции:

$$t=80-90^{\circ}\text{C}$$



$$t\leq 20^{\circ}\text{C}$$



Таким образом, предлагаемый технологический процесс (фиг. 4) позволяет при наличии месторождения известняка или доломита производить из поликомпонентных литиеносных природных рассолов карбонат лития батарейного качества, снизив при этом себестоимость производства за счет замены дорогостоящей соды на более дешевые реагенты известняк или доломит.

В дальнейшем предлагаемое изобретение поясняется конкретными примерами.

Пример 1.

Природный дренажный литиеносный рассол плотностью 1215 г/дм³, рН=6,2, вещественный состав (г/дм³): LiCl - 1,16; NaCl - 53,5; KCl - 21,3; CaCl₂ - 182,3; MgCl₂ - 47,2; Br⁻ - 4,0; Fe_{общ} - 0,01; взвешенные частицы - 4,3; общее солесодержание 305,4 г/дм³ подвергали центрифугированию на осадительной лабораторной центрифуге, фугат отделяли от осадка твердой фазы. Фугат анализировали на остаточное содержание взвешенных частиц и фильтровали на тканевом фильтре тонкой очистки. Фильтрат анализировали на содержание взвешенных частиц. Уловленные на фильтре взвешенные частицы смывали противоточным потоком смеси фильтрата с воздухом (регенератом). Отработанный регенерат анализировали на содержание взвешенных частиц. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Из содержимого таблицы следует, что комбинированная очистка природного рассола от взвешенных частиц (центрифугирование + фильтрация) обеспечивает степень очистки на уровне 99,9%. При этом на регенерацию фильтра требуется не более 5% объема отфильтрованного рассола, обеспечивая концентрацию взвешенных частиц в потоке отработанного регенерата близкую к содержанию взвешенных частиц в исходном рассоле.

Таблица 1

Содержание взвешенных частиц в исходном рассоле, г/дм ³	Объем исходного центрифугированного рассола, дм ³	Остаточное содержание взвешенных частиц в фильтрате, г/дм ³	Остаточное содержание взвешенных частиц в фильтрате фугата, г/дм ³	Объем фильтрата израсходованного на регенерацию фильтра, дм ³	Концентрация взвешенных частиц в отработанном регенерате, г/дм ³
4,36	2,17	0,24	Менее 0,005	0,13	3,95

Пример 2.

На лабораторном стенде, представляющем сорбционно-десорбционные модули из двух колонн (прототип) и четырех колонн (предлагаемый модуль, фиг. 4) проведены сравнительные испытания с использованием очищенного от взвешенных частиц и железа природного пластового литиеносного рассола Знаменского месторождения Иркутской области. Состав рассола (г/дм³): LiCl – 2,5; NaCl – 6,1; KCl – 8,2; CaCl₂ – 330; MgCl₂ – 115; Br⁻ – 10,1; общее солесодержание 472 г/дм³, показатель pH=4,2. Через каждый из модулей было пропущено по 28,2 дм³ исходного рассола: в прототипе через одну колонну с сорбентом прошедшем стадию регенерации, в предлагаемом модуле через две колонны последовательно (первая колонна по ходу потока рассола с частично насыщенным сорбентом, вторая колонна с сорбентом прошедшем стадию регенерации). Результаты сравнительных испытаний представлены в таблице 2.

Из содержимой таблицы 2 однозначно следует, что степень извлечения в предлагаемом сорбционно-десорбционном модуле более чем в 1,6 выше, чем в модуле по прототипу. Кроме того, степень насыщения хлоридом лития сорбента в лобовой колонне (колонне переходящей в стадии удаления рассола и регенерации) в предлагаемом модуле на 10% выше, чем в прототипе.

Таблица 2

Конструкция сорбционно-десорбционного модуля	Объем пропущенного рассола, дм ³	Объем сорбента в колонне, дм ³	Степень извлечения LiCl из рассола, %	Среднее содержание LiCl в сорбенте лобовой колонны,

				г/дм ³
Прототип	28,2	3,7	56,1	1,76
Предлагаемый	28,2	3,7	93,0	1,95

Пример 3.

На пилотной установке, состоящей из двух одинаковых сорбционно-десорбционных колонн, подготовленных к стадии удаления рассола с загрузкой гранулированного сорбента ДГАЛ-С1 объемом 3,7 дм³ каждая проведены сравнительные испытания по следующей методике.

В колонну № 1 подавали насосом вытесняющую жидкость (водный раствор LiCl концентрацией 6 г/дм³) объемом 10 дм³ в направлении движения потока вытесняющей жидкости через сечение колонны сверху вниз. В колонну № 2 вытесняющую жидкость тем же объемом подавали в колонну аналогичным насосом, в направлении снизу вверх. Начальный расход вытесняющей жидкости через обе колонны устанавливали на уровне 0,2 дм³/мин. К концу эксперимента расход жидкости через колонну № 1 снизился до 0,08 дм³/мин, в то время как расход через колонну № 2 был неизменным на протяжении всего эксперимента. При этом 10 дм³ вытесняющей жидкости через колонну № 1 было пропущено в течение 77 минут в то время как через колонну № 2 такой же объем вытесняющей жидкости был пропущен в течение 50 минут. Полученные результаты однозначно показывают, что вытеснение рассола из слоя сорбента в направлении сверху вниз приводит к уплотнению зернистого слоя и существенному росту его сопротивления вытесняющему потоку, что в конечном итоге приводит к повышению давления в колонне при сохранении постоянства расхода промывной жидкости. Далее сравнительные испытания были продолжены в направлении установления влияния направления движения вытесняющей жидкости на глубину отмывки от рассола. С этой целью была проведена десорбция LiCl из сорбента, освобожденного от рассола в колоннах № 1 и № 2. В результате проведения десорбции были получены следующие первичные литиевые концентраты. Концентрат из колонны № 1 (состав, г/дм³): LiCl – 5,3; остаточный рассол – 6,4. Концентрат из колонны № 2 (состав, г/дм³): LiCl – 5,1; остаточный рассол – 6,2. Эксперимент показал, что глубина отмывки сорбента от рассола практически не зависит от направления движения вытесняющей жидкости через слой сорбента. Таким образом, по совокупности двух факторов вытеснение рассола в направлении снизу-вверх предпочтительнее.

Пример 4.

На пилотном стенде, включающем сорбционно-десорбционный модуль из четырех колонн, исследовали влияние числа ступеней отмывки сорбента от рассола в колонне, прошедшей стадию сорбции на остаточное содержание рассола в получаемом первичном литиевом концентрате. Исследование проводили в установившемся режиме, строго соблюдая последовательность технологических операций, представленных на фиг. 1. В качестве литиевого рассола использовали природный рассол Знаменского месторождения Иркутской области (состав в примере 2). Объем загрузки гранулированного сорбента в колоннах сорбционно-десорбционного модуля составлял 3,7 дм³. Объем промывной жидкости на каждой из ступеней отмывки составлял 1,1 дм³. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Исследования показали, что оптимальным количеством ступеней при ступенчато-противоточной отмывке сорбента от рассола является пять ступеней отмывки, так как дальнейшее увеличение числа промывок не приводит к существенному повышению чистоты получаемого первичного литиевого концентрата, в то время как эксплуатационные расходы, связанные с увеличением числа промывок увеличиваются существенно. В то же время сокращение числа ступеней промывок приводит к повышению содержания компонентов рассола в первичном литиевом концентрате более чем в три раза.

Таблица 3.

Число ступеней отмывки	Объем загрузки сорбента в колонны СДК, дм ³	Объем промывной жидкости на каждой ступени, дм ³	Состав исходного рассола, г/дм ³		Состав произведенного первичного литиевого концентрата	
			LiCl	остальные компоненты рассола в сумме	LiCl	остальные компоненты рассола в сумме
3	3,7	1,1	2,5	469,5	6,0	77,2
4	3,7	1,1	2,5	469,5	5,9	23,7
5	3,7	1,1	2,5	469,5	6,1	6,9
6	3,7	1,1	2,5	469,5	6,0	6,4

Пример 5.

На экспериментальном стенде было переработано 200 дм³ природного литиеносного рассола Знаменского месторождения Иркутской области (состав в примере 2). Переработку вели по технологическим схемам, представленным на фиг. 1 и фиг. 2, производя безводный хлорид лития. При этом использовали вариант обратноосмотического концентрирования первичного литиевого концентрата с очисткой от кальция и магния обратноосмотического литиевого концентрата путем термического разложения бикарбоната лития, производимого в составе обратноосмотического литиевого концентрата карбонизацией углекислым газом твердой фазы карбоната лития предварительно введенного в состав обратноосмотического литиевого концентрата. Для получения карбоната лития, необходимого для очистки обратноосмотического литиевого концентрата в данном эксперименте использовали раствор соды, концентрацией 300 г/дм³, полученный растворением в деминерализованной воде товарного Na₂CO₃. В результате было получено 464,8 г безводного хлорида лития, химический состав которого представлен в таблице 4.

Таблица 4

Вещество (элемент, ион)	Содержание, % мас.
LiCl	99,52
(Na + K)	0,03
Ca	Менее 0,005
Fe	Менее 0,001
Al	Менее 0,005
Si	Менее 0,002
OH ⁻	0,01
SO ₄ ²⁻	0,04
Pb	Менее 0,003
SO ₄	Менее 0,005
H ₂ O	0,2

Кроме того, в процессе получения LiCl из первичного литиевого концентрата было произведено в качестве побочных продуктов: NaCl – 644,9 г (641,1 г из маточного раствора операции осаждения карбоната лития, 3,8 г из глубоко очищенного от кальция и магния вторичного литиевого концентрата); KCl – 10,6 г, содержащих LiCl в качестве примеси в количестве 0,02 % мас., то есть 0,13 г.

Пример 6.

Кристаллы NaCl + KCl с примесью LiCl растворяли в деминерализованной воде, доводя общее солесодержание в растворе до 262 г/дм³ (объем раствора 11 дм³). Раствор подвергали мембранному электролизу на лабораторной электролизной установке (мембрана СТИЕМ-1, плотность тока 2кА/м²) в циркуляционно-отборном режиме движения католита и циркуляционно-подпиточном режиме движения анолита (хлоридный раствор щелочных металлов). В результате переработки было получено 2,73 дм³ щелочного раствора содержащего (г/дм³): NaOH – 160,57; KOH – 2,92; LiOH – 0,03. Раствор приводили в контакт с отходящими топочными газами газовой горелки, в которой сжигалась пропан-бутановая смесь. Карбонизацию прекращали по переходу щелочного показателя карбонизируемого раствора в показатель рН=10. После карбонизации объем раствора уменьшился до 1,98 дм³. Содержание карбонатов щелочных металлов было следующее (г/дм³): Na₂CO₃ – 293,23; K₂CO₃ – 4,93; Li₂CO₃ – 0,05. Полученный раствор, имеющий температуру 75,4°С, приводили в контакт с раствором LiCl концентрацией 196 г/дм³ и объемом 2,41 дм³. Выход Li₂CO₃ в твердую фазу составил 365,3 г при содержании Li₂CO₃ в маточном растворе 11,2 г/дм³. Из полученных результатов однозначно следует, что хлоридные кристаллы, выделенные из маточного хлоридного раствора, образующегося после осаждения Li₂CO₃ из вторичного литиевого концентрата, могут быть переработаны в карбонатный раствор Na₂CO₃, содержащий K₂CO₃ и Li₂CO₃, который также является эффективным осадителем Li₂CO₃ из раствора LiCl.

Пример 7.

На экспериментальном стенде было переработано 700 дм³ природного литиеносного рассола хлоридного магниевое типа провинции Цинхай (г. Гэрму, Китай) состава, г/дм³: LiCl – 2,75; NaCl – 23,1; KCl – 19,1; MgCl₂ – 349,2; В₄О₇ – 1,2; SO₄ – 2,3; Fe – 0,003; плотность – 1280 г/дм³, показатель рН – 6; общее солесодержание 401 г/дм³ строго по технологической схеме, представленной на фиг. 3.

Рассол перерабатывали порциями по 50 дм³ каждая. Средняя степень извлечения лития из рассола составила 90%. Было получено 14 образцов карбоната лития в суммар-

ном количестве 1507, 9 г. Химический анализ образцов показал стабильность состава получаемого продукта. Результаты анализа представлены в таблице 6.

Таблица 6

Анализируемый ингредиент	Содержание ингредиента, % мас.	
	типичный продукт	лучший продукт
Li_2CO_3	99,6	99,7
Na	0,0250	0,0230
Cl	0,0080	0,0040
Ca	0,0290	0,0040
Mg	0,0040	0,0024
SO_4	0,0100	0,007
K	0,0030	0,0021
ППП (200°C)	0,0960	0,0622
н.о. (HCl)	0,1550	0,0950
Fe	0,0004	0,0003

Из полученных результатов следует, что чистота получаемого из природного литиеносного рассола карбоната лития по предлагаемой технологии (схема на фиг. 3) существенно выше 99%, а производимый продукт соответствует требованиям мирового рынка на Li_2CO_3 квалификации «технический».

Пример 8.

На экспериментальном стенде было переработано 600 дм^3 природного литиеносного рассола Знаменского месторождения Иркутской области (состав в примере 2) по технологической схеме, представленной на фиг. 4. Рассол перерабатывали порциями по 50 дм^3 каждая. Средний показатель степени извлечения LiCl из рассола составил 93%. Для разложения соли NH_4Cl использовали гашеную известь производства ПАО «Красноярский

химико-металлургический завод». Для получения абсорбируемой смеси $\text{NH}_3 : \text{Cl}_2 = 2 : 1$ использовали баллонный углекислый газ. Средний показатель степени возврата аммонийной соли составил 99,2%. Разложение известняка не проводили ввиду того, что практическая реализация данного процесса очевидна. Было получено 12 образцов карбоната лития. Из каждого образца брали четвертую часть массы и тщательно перемешивали. Из полученной смеси отбирали представительные пробы и анализировали на содержание основного вещества и примесей, содержание которых ограничивают требования на карбонат лития батарейного качества. Полученные результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7

Содержание Li_2CO_3 , % мас.	Содержание примесей, % мас.													
	Na	Mg	Ca	K	Fe	Zn	Cu	Pb	Si	Al	Mn	Ni	SO_4^{2-}	Cl^-
более 99,8	ме	ме	ме	ме	ме-	ме-	ме-	ме	ме-	ме	ме	0,00	ме	0,0
	нее	нее	нее	нее	нее	нее	нее	нее	нее	нее	нее	05	нее	01
	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0	0,0		0,0	
	01	02	02	01	05	03	03	01	03	01	01		1	

Из содержимой таблицы следует, что чистота получаемого из природного литиеносного рассола карбоната лития по предлагаемой технологии (схема на фиг. 4) выше 99,8%, а производимый продукт соответствует требованиям мирового рынка на Li_2CO_3 батарейного качества.

Используемые источники информации.

1. Ю.И. Остроушко, Т.В. Дегтярева Гидроминеральное сырье - неисчерпаемый источник лития. Аналитический обзор. Москва Изд. ЦНИИАТОМИНФОРМ, 1999, 64 с.
2. Pat. 4243392 US Process for solar concentration of lithium chloride brines / P.M. Brown, et. al. Заявл. 23.07.81.
3. Pat. 4274834 US Process for purification of lithium chloride /P.M. Brown, et. al. Заявл. 23.07.84.
4. Пат.4271131 US Получение высокочистого хлорида лития / P.M. Brown et. Al. Заявл. 02.06.81.

5. Pat. 5219550 US Production of low boron lithium carbonate from lithium containing brine / P.M. Brown, D.A. Boryta. Оpubл. 1993.
6. Pat. 6207126 US Получение соединений лития из рассола / D.A. Boryta, T.F. Kullberg, A.M. Nhurston. Заявл. 2001.
7. Pat. 4159311 US Recovery of lithium from brines / J.M. Lee, W.C. Bauman. Заявл. 26.06.79.
8. Pat. 4221767 US Recovery of lithium from brines / J.M. Lee, W.C. Bauman. Заявл. 09.09.80.
9. Pat. 4347327 US Recovery of lithium from brines / J.M. Lee, W.C. Bauman. Заявл. 19.11.79. Оpubл. 31.08.82.
10. Pat. 4477367 US Recovery of lithium from brines / J.L. Burba. Oct. 1984.
11. Pat. 5389349 US Recovery of lithium values from brines / W.C. Bauman, J.L. Burba. Заявл. 24.05.90. Оpubл. 14.02.95.
12. Pat. 5599516 US Recovery of lithium values from brines / W.C. Bauman, J.L. Burba. Заявл. 13.02.95. Оpubл. 04.02.97.
13. Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья. Изд. Гео, г. Новосибирск, 2008, 291 с.
14. РСТ/ДЕ 01/04062 Способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из рассолов и установка для его осуществления / А.Д. Рябцев, Н.П. Коцупало, Л.Т. Менжерес и др. Заявл. 25.10.01.
15. Пат. 2223142 РФ Способ получения сорбента для извлечения лития из рассола / Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова и др. Оpubл. 10.02.2004. Бюл. № 23.
16. Пат. 2455063 РФ Способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из рассола / А.Д. Рябцев, В.И. Титаренко, Н.П. Коцупало и др. Решение о выдаче патента от 27.02.12.
17. РСТ/ДЕ 01/04061 Способ получения хлорида лития из растворов и установка для его осуществления / А.Д. Рябцев, Л.Т. Менжерес, В.И. Титаренко и др. Заявл. 25.10.01.
18. Пат. № 2516538RU Способ получения литиевого концентрата из литиеносных природных рассолов и его переработки (прототип).

Формула изобретения

1. Способ получения литиевого концентрата из литиеносных природных рассолов и его переработки в хлорид лития или карбонат лития, включающий: получение первичного литиевого концентрата из литиеносного природного рассола путем сорбционного обогащения природного рассола по литию в сорбционно-десорбционных модулях, состоящих из колонн заполненных неподвижным слоем *гранулированного* сорбента на основе соединения $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $m=3-5$, с дефицитом LiCl в составе, при следующей последовательности технологических операций: насыщение гранулированного сорбента хлоридом лития в процессе фильтрации в направлении снизу вверх природного литиеносного рассола через слой гранулированного сорбента, отмывка насыщенного хлоридом лития сорбента от рассола ступенчатым вытеснением последнего из слоя гранулированного сорбента порциями вытесняющей жидкости заданного объема, десорбция LiCl из отмытого от рассола гранулированного сорбента ступенчатой фильтрацией через слой гранулированного сорбента порций десорбирующих жидкостей, представляющих собой воду с различным содержанием хлорида лития с выводом порций фильтрата из процесса в качестве первичного литиевого концентрата, представляющего собой раствор хлорида лития с примесью ингредиентов, входящих в состав природного рассола, *а именно* кальция, магния, натрия, калия, бора, сульфат-ионов, очистку первичного литиевого концентрата от примесей кальция и магния путем их осаждения в виде труднорастворимых солей CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; очищенный литиевый концентрат подвергают концентрированию в испарительных бассейнах или обратноосмотическому концентрированию-опреснению с последующим термическим доупариванием для высаливания кристаллов NaCl , KCl , после их отделения фильтрат разбавляют до содержания LiCl 190-200 кг/м³, подвергают глубокой очистке от примесей кальция и магния с получением вторичного литиевого концентрата, используя последний для получения хлорида лития обезвоживанием или осаждением карбоната лития с последующей утилизацией LiCl из маточного раствора операции осаждения Li_2CO_3 , отличающийся тем, что: природный литиеносный рассол предварительно освобождают от взвешенных частиц путем осадительного центрифугирования рассола с выводом образовавшегося осадка и последующей фильтрацией фугата на фильтрах тонкой очистки, регенерируемых обратной промывкой потоком отфильтрованного рассола с последующей подачей потока отработанного регенерирующего рассола на операцию осадительного центрифугирования совместно с исходным литиеносным природным рассолом, если содержание взвешенных частиц в исходном природном литиеносном рассоле составляет 1,0 кг/м³ и выше или путем фильтрации исходно-

го природного литиеносного рассола на фильтрах тонкой очистки, регенерируемых обратной промывкой потоком отфильтрованного рассола с последующим осадительным центрифугированием потока отработанного регенерирующего рассола с выводом осадка и подачей фугата на операцию фильтрации исходного природного литиеносного рассола, если содержание взвешенных частиц в исходном природном рассоле ниже $1,0 \text{ кг/м}^3$, первичный литиевый концентрат производят в сорбционно-десорбционных модулях, состоящих из четырех заполненных гранулированным сорбентом колонн каждая, две из которых пребывают в стадии сорбции хлорида лития из рассола, одна из колонн пребывает в стадии отмывки насыщенного хлоридом лития сорбента от рассола и одна колонна пребывает в стадии десорбции хлорида лития из сорбента, отмытого от рассола, поток очищенного от взвешенных частиц рассола всегда пропускают вначале через колонну с частично насыщенным хлоридом лития сорбентом - первая ступень сорбции, затем через колонну с сорбентом, прошедшую стадию десорбции хлорида лития из сорбента - вторая ступень сорбции при этом после полного насыщения хлоридом лития сорбента в первой по ходу потока рассола колонне ее переводят в стадию отмывки сорбента от рассола, колонну, находящуюся в стадии отмывки сорбента от рассола переводят в стадию десорбции хлорида лития из насыщенного сорбента, колонну, пребывавшую в стадии десорбции хлорида лития из насыщенного сорбента, переводят в стадию сорбции в качестве колонки второй ступени, используя в качестве первой ступени сорбции колонну с частично насыщенным сорбентом, которую на предыдущей стадии сорбции использовали в качестве колонны второй ступени, далее цикл повторяют по экспериментально обоснованной циклограмме, линейную скорость жидких фаз в колоннах на всех стадиях производства первичного литиевого концентрата поддерживают на уровне $5 - 7 \text{ м/ч}$, отмывку сорбента от рассола осуществляют предварительным сливом рассола из колонны, затем ступенчатой промывкой сорбента последовательно пятью порциями промывной жидкости в направлении снизу вверх объемом, составляющим $1/3$ от объема сорбента в колонне каждая, четыре порции из пяти представляют собой промывные жидкости с различным содержанием компонентов рассола в порядке снижения их содержания по ступеням промывки, а пятая порция представляет собой объем пресной воды, причем первой порцией промывной жидкости заполняют колонну и вытесняют ее из колонны второй порцией промывной жидкости, направляя вытесненный объем на смешение с очищенным от взвешенных частиц природным литиеносным рассолом, вторую порцию промывной жидкости вытесняют из колонны третьей порцией промывной жидкости и используют в следующем цикле отмывки как первую порцию промывной жидкости, третью порцию промывной жидкости вытесняют из колонны четвертой порцией промывной жидкости и используют в следую-

шем цикле как вторую порцию промывной жидкости, четвертую порцию промывной жидкости вытесняют пятой порцией промывной жидкости и используют в следующем цикле как третью порцию промывной жидкости, пятую порцию промывной жидкости вытесняют из колонны соответствующей порцией десорбирующей жидкости и используют в следующем цикле как четвертую порцию промывной жидкости, в качестве пятой порции промывной жидкости в следующем цикле используют свежую порцию пресной воды, десорбцию хлорида лития из отмытого от рассола сорбента осуществляют последовательной ступенчатой фильтрацией через слой сорбента в колонне заданных объемов десорбирующих жидкостей, исходя из того, что первый объем десорбирующей жидкости, представляющий собой разбавленный водный раствор хлорида лития с примесью остатка компонентов рассола (десорбирующая жидкость первой ступени) после контакта с сорбентом выводят из процесса в качестве первичного литиевого концентрата, второй объем десорбирующей жидкости, представляющий собой пресную воду (десорбирующая жидкость второй ступени), после контакта с сорбентом используют в качестве десорбирующей жидкости первой ступени стадии десорбции в следующем цикле совместно с объемом десорбирующей жидкости, вытесненной из колонны с сорбентом соответствующим объемом литиеносного рассола на стадии сорбции следующего цикла, полученный из литиеносного природного рассола первичный литиевый концентрат превращают во вторичный литиевый концентрат одним из вариантов:

по первому варианту первичный литиевый концентрат подвергают гелиоконцентрированию по хлориду лития в испарительном бассейне с одновременной очисткой от кальция и магния путем предварительного деления первичного литиевого концентрата на два потока, в одном из которых распульповывают заданное весовое количество карбоната лития, пульпу карбонизируют углекислым газом или газовой смесью, содержащей CO_2 , в режиме циркуляции пульпы до полного растворения карбоната лития, далее этот поток смешивают с другим потоком первичного литиевого концентрата, смешанный раствор направляют в испарительный бассейн для концентрирования жидкой фазы по LiCl , декарбонизации и постепенного перевода растворимых хлоридов кальция и магния в труднорастворимые соединения CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которые отделяют от содержащего NaCl и KCl в качестве основных примесей концентрированного раствора LiCl - вторичного литиевого концентрата, используемого в дальнейшем для получения хлорида лития или карбоната лития;

по второму варианту заданное весовое количество Li_2CO_3 распульповывают в произведенном обратноосмотическим концентрированием – опреснением первичного литие-

вого концентрата в потоке обратноосмотического литиевого концентрата, пульпу карбонизируют углекислым газом или газовой смесью, содержащей CO_2 , в режиме циркуляции пульпы до полного растворения карбоната лития, раствор нагревают до температуры 80 – 85°C при вакуумировании до 0,5 ат, декарбонизируют, направляя выделяющийся углекислый газ на операцию карбонизации пульпы приготовленной из карбоната лития и обратноосмотического литиевого концентрата и, одновременно переводя CaCl_2 и MgCl_2 в нерастворимые осадки CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которые отделяют от жидкой фазы, жидкую фазу, представляющую собой водный раствор LiCl с примесью NaCl и KCl , концентрируют по хлориду лития, электродиализным или термическим путём, или их комбинацией до получения раствора LiCl концентрацией 190 – 200 кг/м³ соответствующего составу вторичного литиевого концентрата, используемого в дальнейшем для получения хлорида лития или карбоната лития.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что получение хлорида лития из вторичного литиевого концентрата осуществляют делением вторичного литиевого концентрата на два потока, один поток вторичного литиевого концентрата подвергают вначале реагентной очистке от магния, кальция, сульфат и борат-ионов, с использованием в качестве реагентов гидроксид или оксид бария и углекислый газ, затем глубокой ионообменной очистке от кальция и магния на полиамфолите Lewatit 208-TP в Li-форме или его аналогах, концентрированию упариванием до содержания LiCl 485-490 кг/м³ (хлоридный литиевый рассол), полученный хлоридный литиевый рассол охлаждают до комнатной температуры, выпавшие кристаллы NaCl и KCl с примесью кристаллов $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ отделяют от жидкой фазы, кристаллы промывают ступенчато в режиме репульсации и отжима тремя порциями промывного хлоридного раствора объемом равным двум объемам порции промываемых кристаллов каждая, две порции из которых представляет собой смешанные хлоридные растворы ($\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{LiCl}$) в порядке снижения содержания в них LiCl , а третья порция представляет собой смешанный раствор хлоридов щелочных металлов, не содержащий LiCl , первую порцию промывного хлоридного раствора после контакта с кристаллами (отработанную промывную жидкость) направляют на операцию упаривания, предварительно смешивая с очищенным от примесей вторичным литиевым концентратом, две другие порции промывного хлоридного раствора используют для последовательной ступенчатой промывки следующей порции кристаллов, свежую (третью) порцию хлоридного промывного раствора готовят растворением в деминерализованной воде хлорида натрия или хлорида натрия с примесью хлорида калия, охлажденный и освобожденный от кристаллов хлоридный литиевый рассол с остаточным содержанием $\text{NaCl} + \text{KCl}$ не более 2

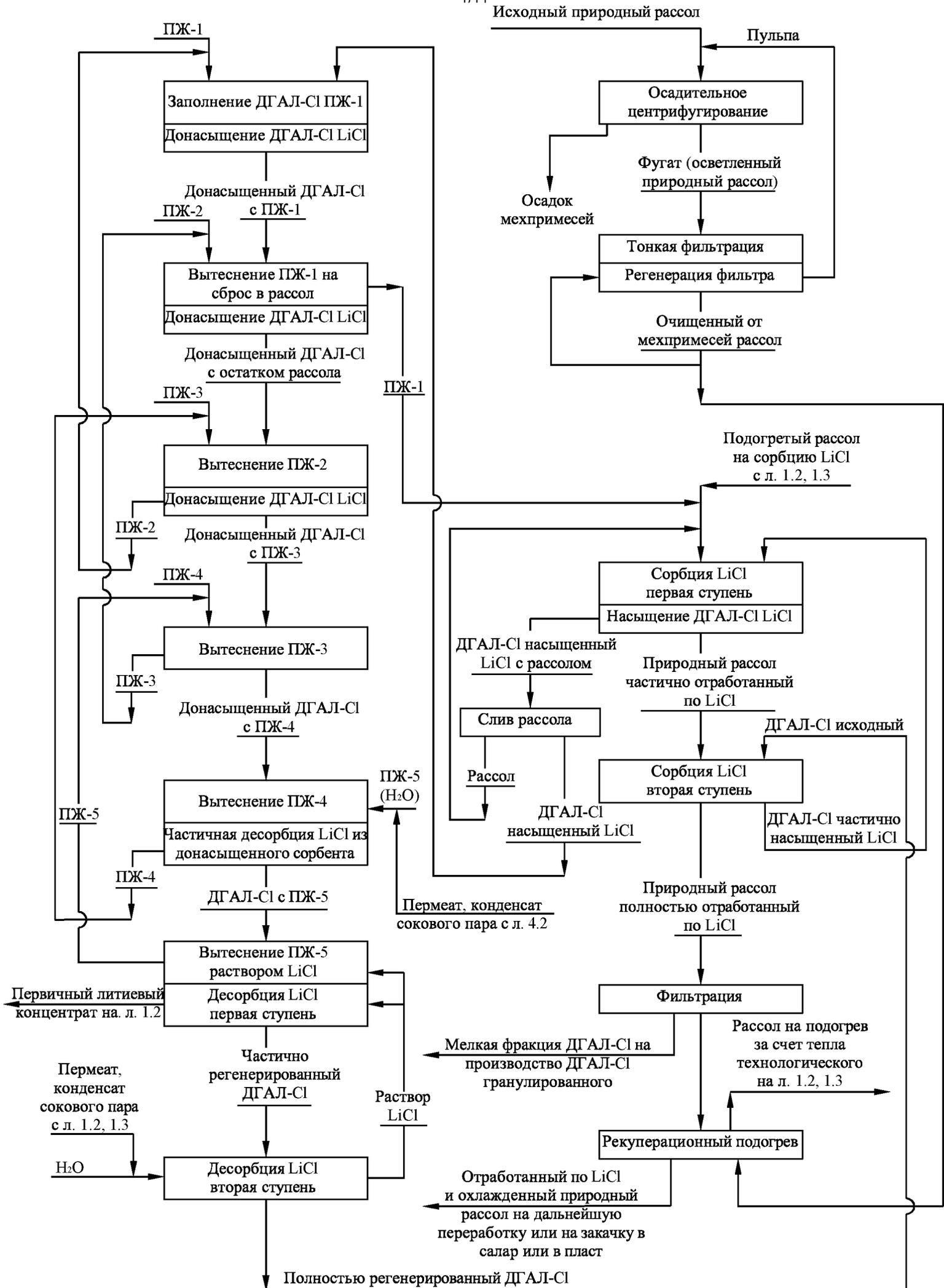
кг/м³ упаривают до перехода LiCl в твердую фазу кристаллогидрата хлорида лития моногидрата, остаток маточного раствора операции упаривания хлоридного литиевого рассола и кристаллизации LiCl·H₂O отделяют от кристаллогидрата LiCl·H₂O и смешивают с поступающим на упаривание очищенным вторичным литиевым концентратом, кристаллогидрат моногидрата хлорида лития отмывают от остатка маточного раствора промывной жидкостью состава (%**, мас.**): LiCl – 99,0...98,5; LiOH – 1,0...1,5, отработанную промывную жидкость подкисляют соляной кислотой до pH=6 – 7 и смешивают с поступающим на упаривание очищенным вторичным литиевым концентратом, промытые кристаллы освобождают от остаточной щелочности контактом с расчетным количеством соляной кислоты и сушат до получения безводного хлорида лития путем двухступенчатой сушки в потоке воздуха, поддерживая температуру в зоне сушки на первой ступени 85-90°C, на второй ступени 108-110°C при влагосодержании в воздушном потоке на выходе из зоны сушки 75-80%, другой поток вторичного литиевого концентрата используют для осаждения из него карбоната лития при контакте с раствором карбоната натрия или раствором карбоната натрия, содержащим карбонат калия, осажденный карбонат лития отделяют от маточного раствора центрифугированием и направляют на распульповку с частью потока первичного литиевого концентрата или с потоком обратноосмотического литиевого концентрата для последующей карбонизации, маточный раствор операции осаждения карбоната лития подкисляют до pH=6,0 – 6,5, упаривают до достижения концентрации хлорида лития в жидкой фазе 485-490 кг/м³, жидкую фазу отделяют от высаленных кристаллов NaCl с примесью кристаллов KCl и смешивают с потоком вторичного литиевого концентрата, используемого для получения хлорида лития, кристаллы NaCl с примесью кристаллов KCl отмывают от маточного раствора, смешивают с отмытыми кристаллами NaCl и KCl, высаленными в процессе упаривания потока вторичного литиевого концентрата при производстве LiCl, растворяют в расчетном объеме деминерализованной воды, получая хлоридный раствор щелочных металлов с концентрацией NaCl 250...260 кг/м³, раствор подвергают мембранному электролизу, производя раствор NaOH и водород на катоде и хлор на аноде, производимый водород смешивают с потоком природного газа, смесь газов сжигают, используя тепловую энергию для получения греющего водяного пара, который в свою очередь применяют в качестве теплоносителя при упаривании литиевых концентратов и маточного хлоридного раствора операции осаждения Li₂CO₃, содержащим CO₂ топочным газом карбонизируют раствор NaOH, превращая его в раствор Na₂CO₃ (карбонатный раствор) и используя в качестве осадительного реагента на операции осаждения карбоната лития, анодный хлор эжектируют и абсорбируют потоком водного раствора карбамида, производя таким образом раствор соляной кислоты, используемой для подкисления

карбонат содержащих растворов перед их упариванием и для регенерации отработанного полиамфолита Lewatit 280-TP.

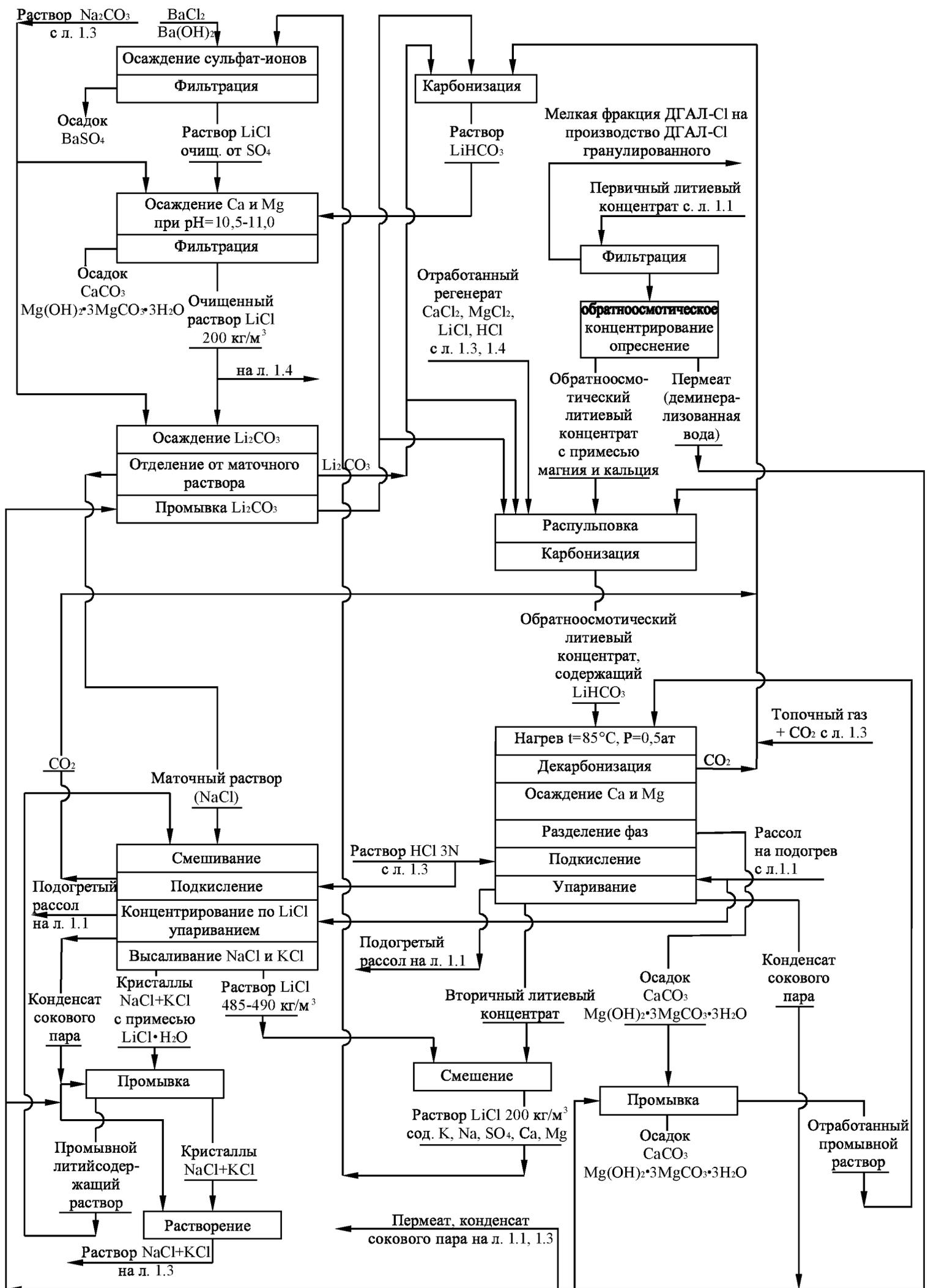
3. Способ по п. 1, 2, отличающийся тем, что получение технического карбоната лития из вторичного литиевого концентрата прошедшего реагентную очистку от кальция, магния, сульфат и борат-ионов осуществляют осаждением карбоната лития из всего потока вторичного литиевого концентрата путем контакта при перемешивании с раствором карбоната натрия, содержащем карбонат калия при температуре 90-95°C, при этом после отделения от маточного раствора осаждают одну часть карбоната лития и используют для получения раствора бикарбоната лития применяемого далее для очистки обратноосмотического литиевого концентрата или первичного литиевого концентрата от кальция и магния, другую (продуктивную) часть карбоната лития промывают ступенчато в режиме репульпации и центрифугирования тремя порциями промывного раствора, объемом равным трем объемам порции промываемого карбоната лития каждая при температуре 90-95°C, причем вначале двумя порциями насыщенного раствора карбоната лития в порядке снижения содержания в них натрия и хлорид-иона и затем порцией деминерализованной воды, первую порцию промывного раствора после контакта с карбонатом лития направляют на операцию получения пульпы Li_2CO_3 , используемой для карбонизации, переводя твердую фазу Li_2CO_3 в раствор $LiHCO_3$ с использованием для очистки первичного литиевого концентрата концентрированного обратноосмотического литиевого концентрата от кальция и магния, две другие порции промывного раствора используют для последовательной ступенчатой промывки следующей порцией карбоната лития, отмытые кристаллы карбоната лития подвергают СВЧ сушке до остаточного содержания влаги 0,4% мас.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что получение карбоната лития батарейного качества из вторичного литиевого концентрата прошедшего реагентную очистку от кальция, магния, сульфат и борат-ионов и ионообменную очистку от кальция и магния на полиамфолите Lewatit 280-TP в Li-форме осуществляют осаждением насыщенным водным раствором карбоната аммония при комнатной температуре, осадок карбоната лития отделяют от маточного раствора хлорида аммония, одну часть осадка карбоната лития используют для получения раствора бикарбоната лития далее применяемого для очистки обратноосмотического литиевого концентрата от кальция и магния, другую часть карбоната лития промывают ступенчато в режиме репульпации и центрифугирования тремя порциями промывного раствора объемом равным трем объемам порции промываемого карбоната лития каждая при температуре 90-95°C, причем вначале двумя порциями насыщенного раствора карбоната лития в порядке снижения в них содержания аммония и

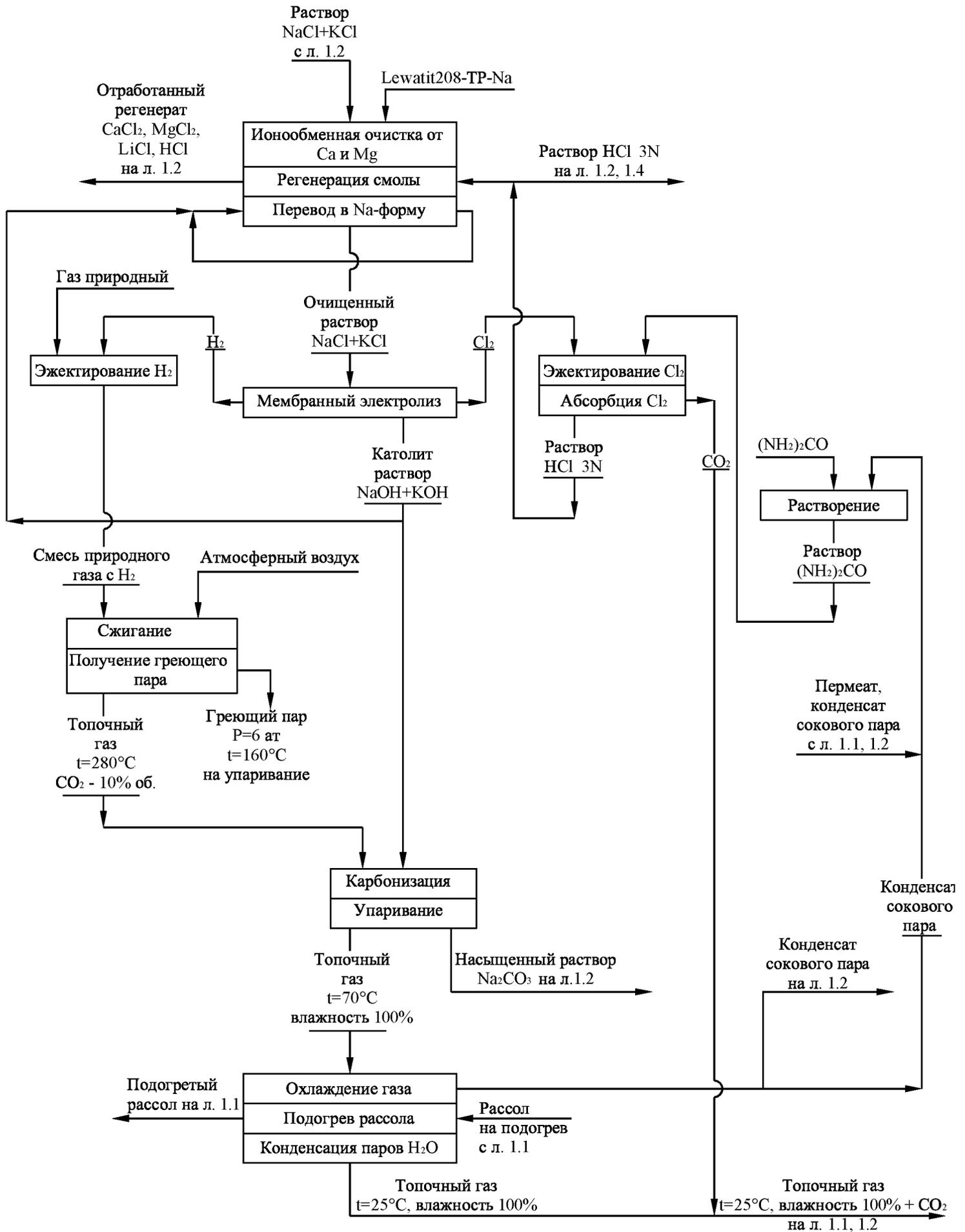
хлорид-иона и затем порцией деминерализованной воды, первую порцию промывного раствора после контакта с карбонатом лития направляют на операцию получения пульпы Li_2CO_3 и применения для очистки первичного литиевого концентрата или обратноосмотического литиевого концентрата от кальция и магния, две другие порции промывного раствора используют для последовательной промывки следующей порции карбоната лития, отмытые кристаллы карбоната лития подвергают СВЧ сушке до остаточного содержания влаги 0,2% мас., из маточного раствора операции осаждения карбоната лития высаливают хлорид аммония упариванием, после отделения от маточного раствора упаривания хлорид аммония отмывают от остатка маточного раствора, отработанный промывной раствор направляют на упаривание, смешивая с маточным раствором операции осаждения карбоната лития, в свою очередь маточный раствор операции упаривания, представляющий собой раствор LiCl 485-490 кг/м³ с примесью NH_4Cl , смешивают с вторичным литиевым концентратом перед его ионообменной очисткой на полиамфолите Lewatit 280-TP в Li-форме, отмытый от маточного раствора хлорид аммония разлагают, обрабатывая водной пульпой, содержащей CaO с примесью MgO , SiO_2 и Fe_2O_3 , удаляя выделяющийся аммиак, смешивая его с углекислым газом в соотношении 2:1 и абсорбируя смесь газов водой при охлаждении в ступенчато противоточном режиме контакта жидкой и газовой фаз с выводом отработанного абсорбента в виде насыщенного раствора карбоната аммония, используемого для осаждения карбоната лития, образующуюся после удаления аммиака пульпу разделяют фильтрацией или центрифугированием, жидкую фазу, представляющую собой раствор хлористого кальция с примесью NaCl и KCl выводят из процесса и используют в коммунальном хозяйстве в качестве реагента в летний период для укрепления грунтовых дорог и в качестве противогололедного реагента в зимний период, твердую фазу, представляющую собой MgO с примесью SiO_2 и Fe_2O_3 используют для производства магниевых продуктов, оксид кальция и углекислый газ необходимые для разложения хлорида аммония и производства раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ получают путем термического разложения осадка солей CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, образующихся на операции очистки первичного литиевого концентрата или обратноосмотического литиевого концентрата от кальция и магния, в смеси с измельченным природными известняком или доломитом.



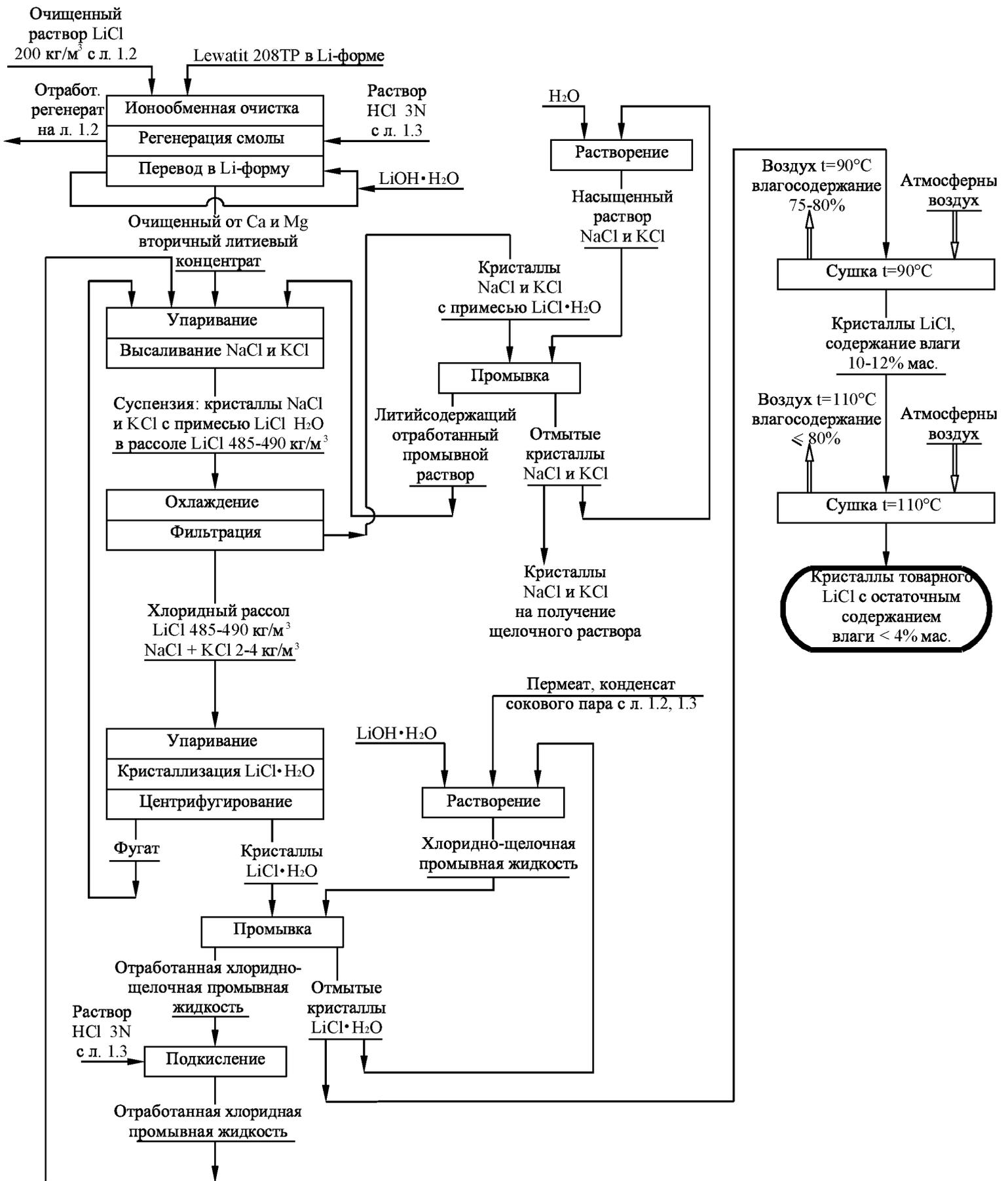
Фиг. 1 (1.1)



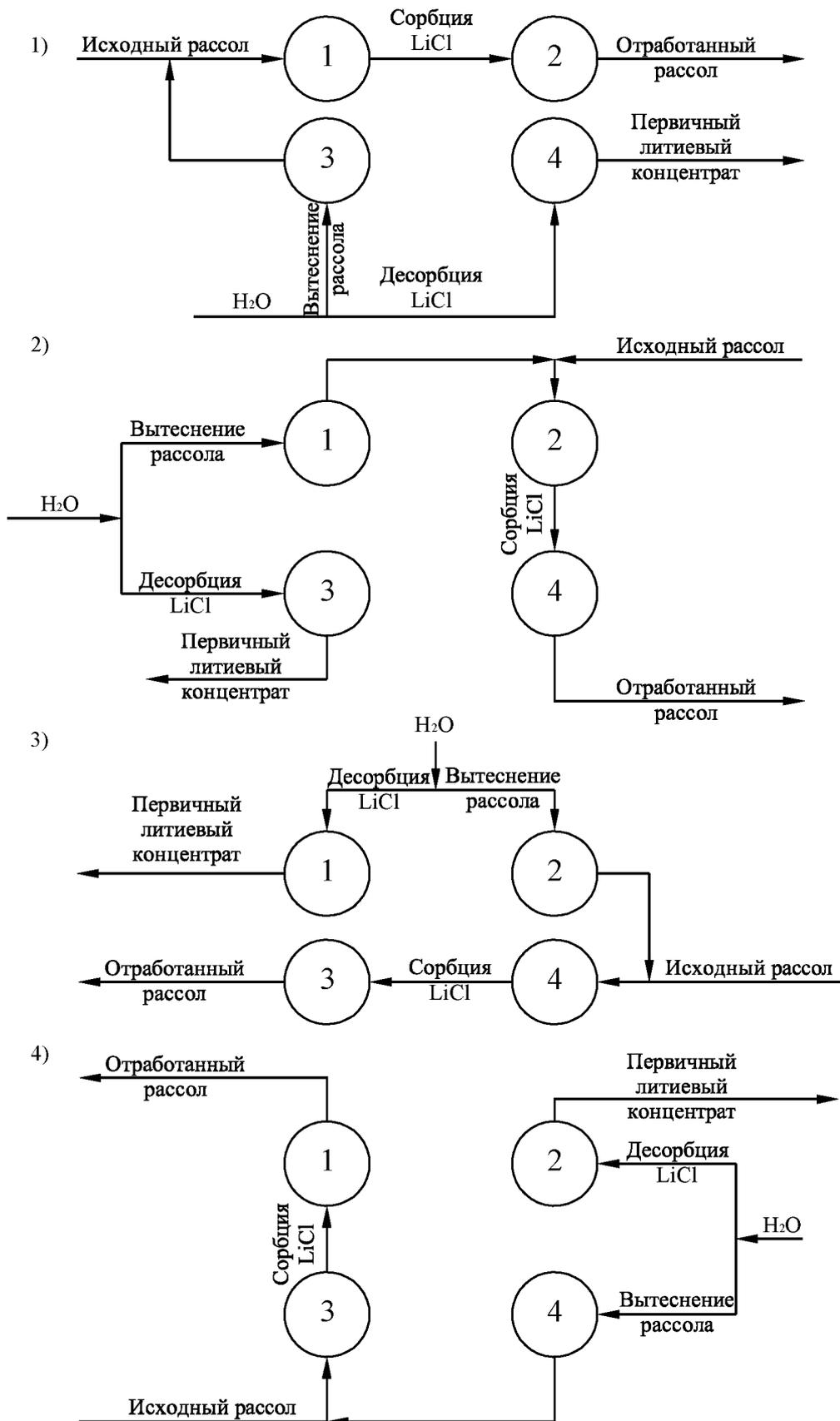
Фиг. 1 (1.2)



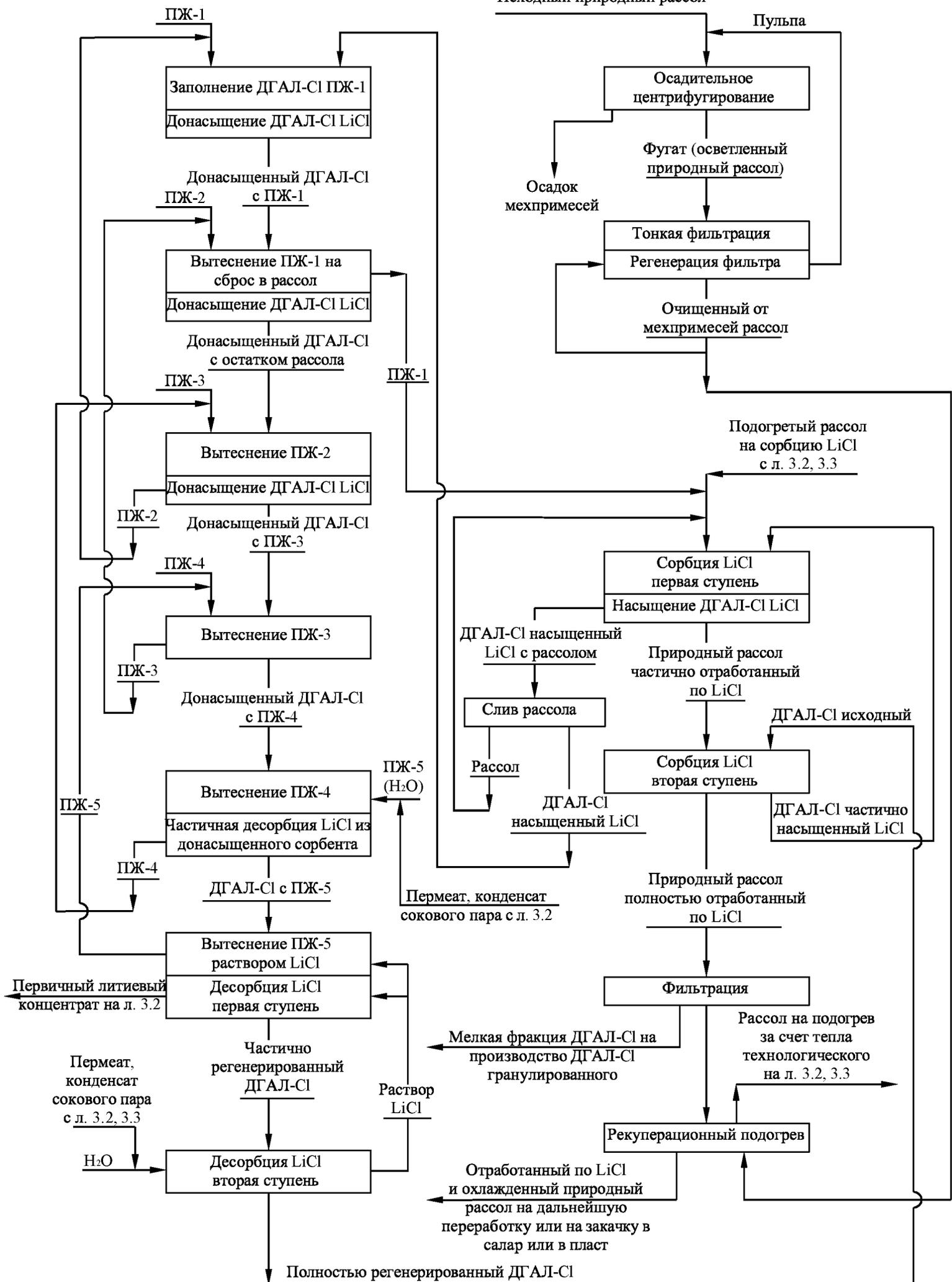
Фиг. 1 (1.3)



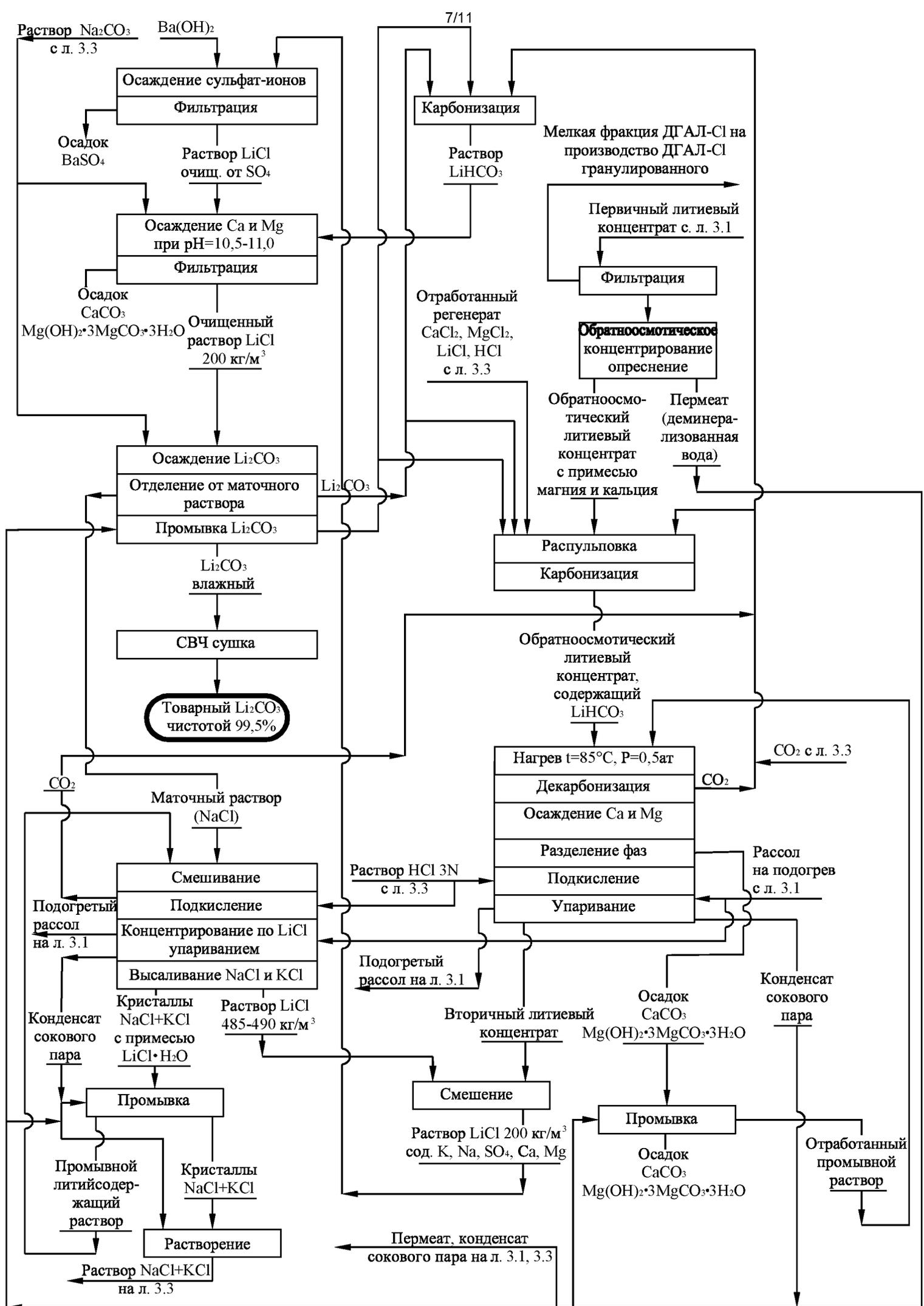
Фиг. 1 (1.4)



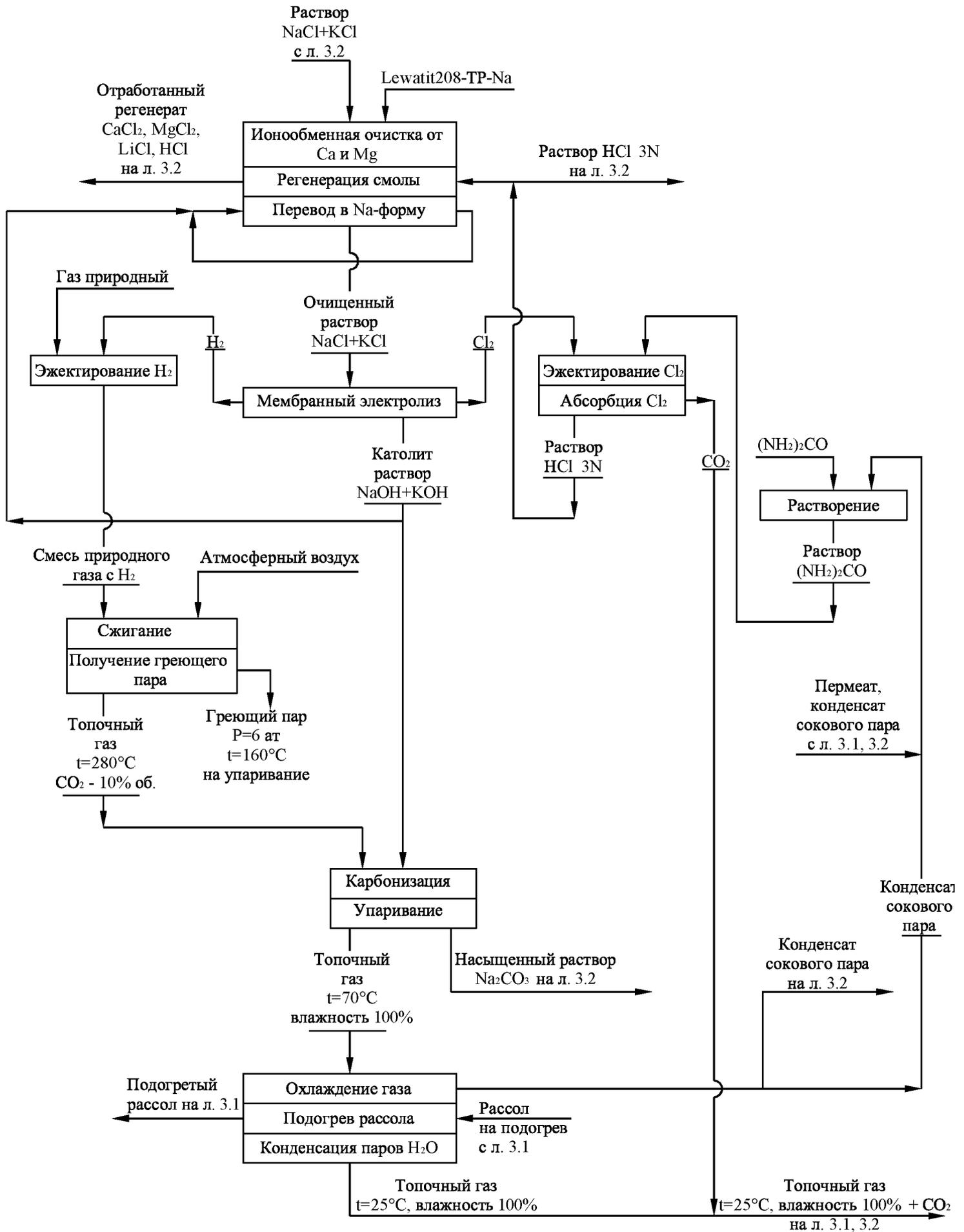
Фиг. 2



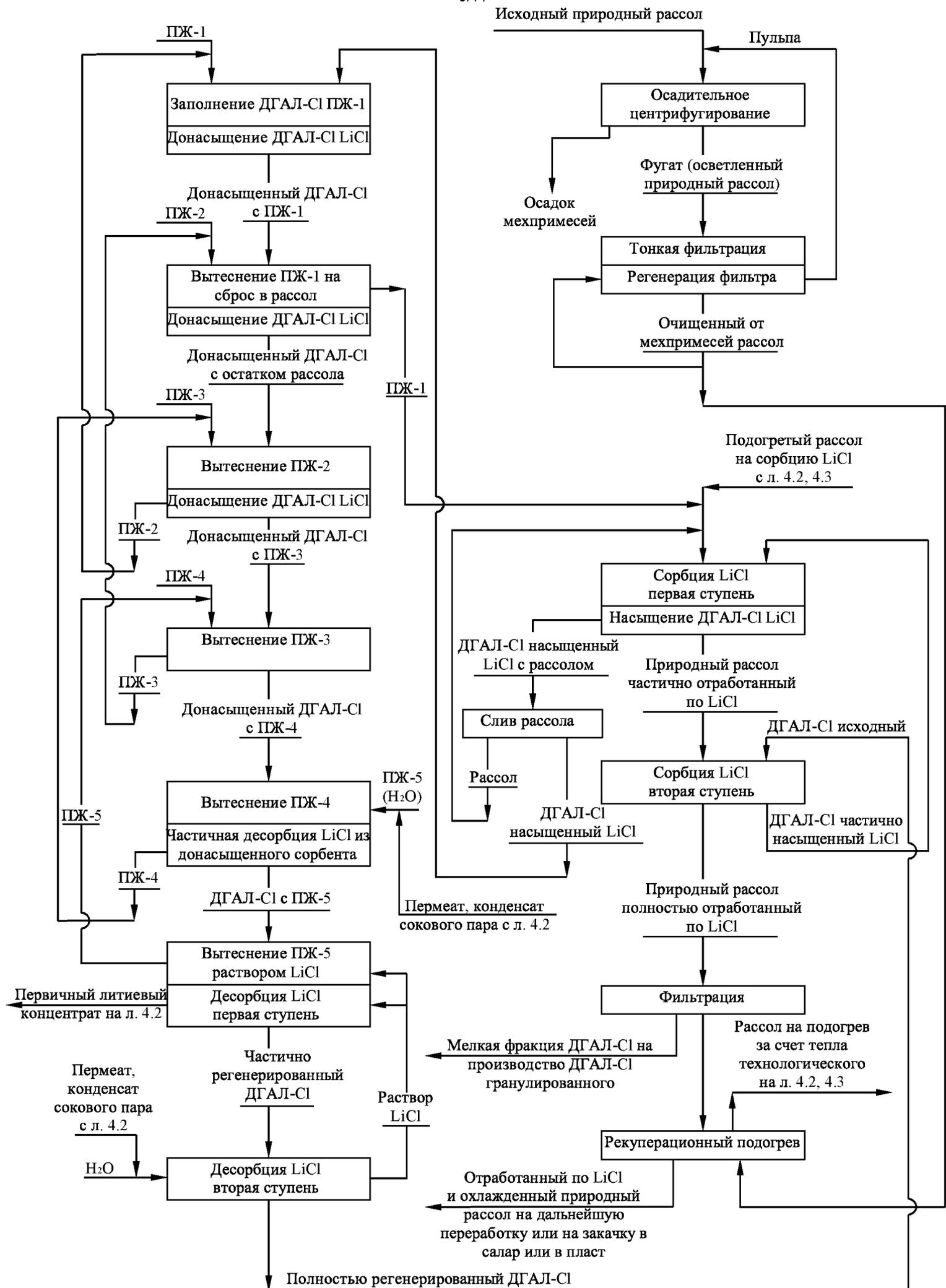
Фиг. 3 (3.1)



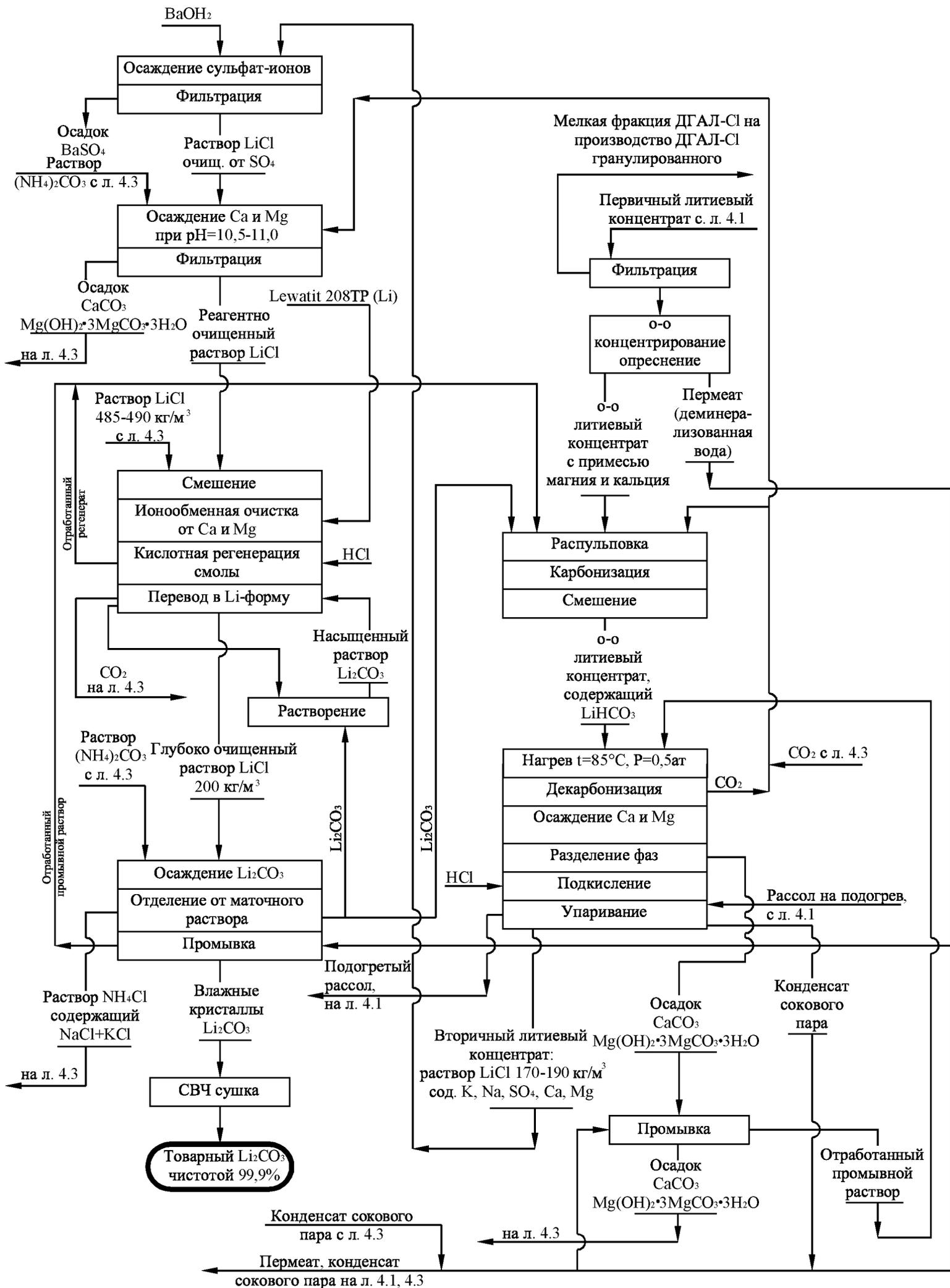
Фиг. 3 (3.2)



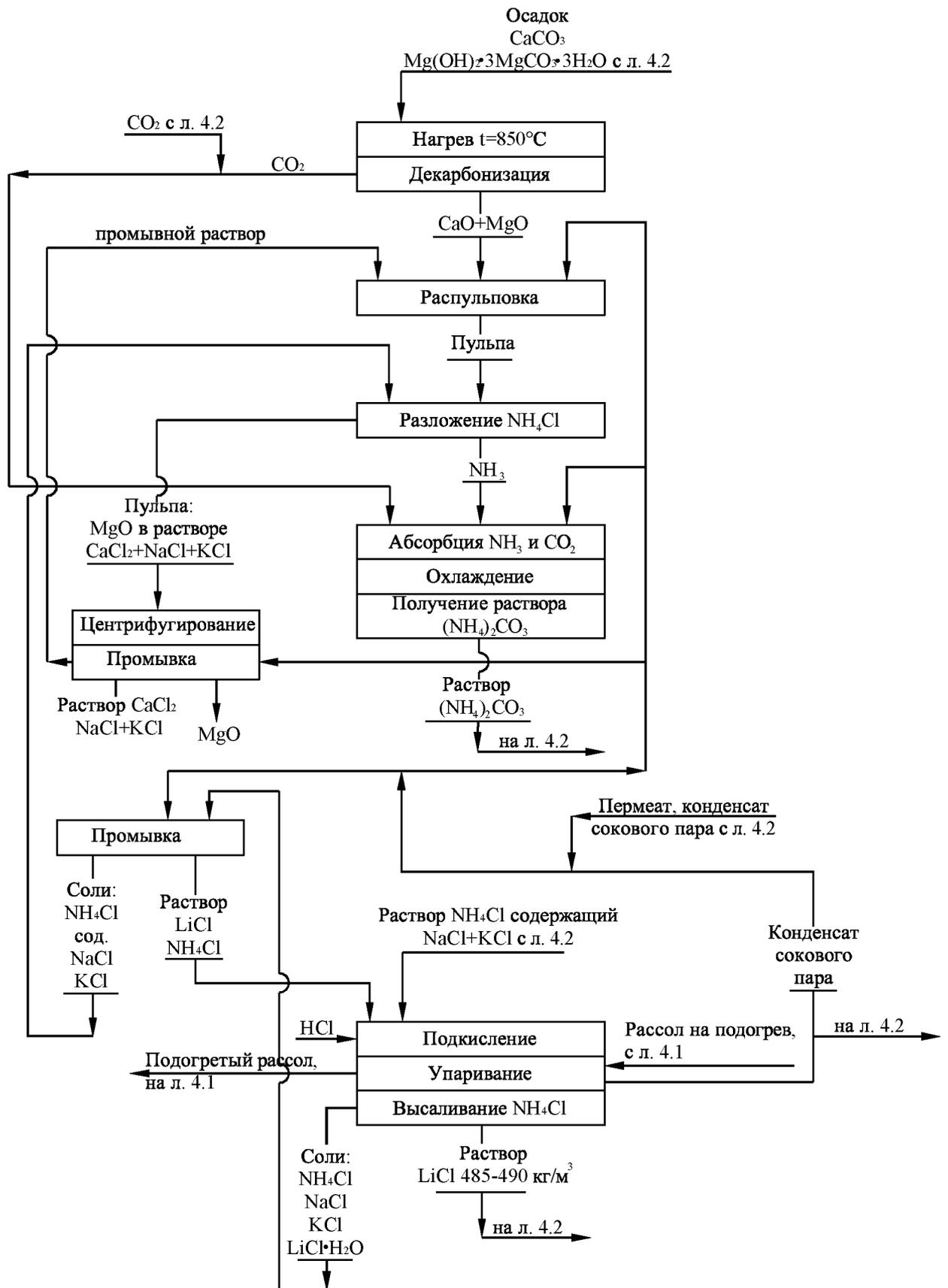
Фиг. 3 (3.3)



Фиг. 4 (4.1)



Фиг. 4 (4.2)



Фиг. 4 (4.3)