

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201992446** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.05.06

(22) Дата подачи заявки
2018.07.03

(51) Int. Cl. **B01J 20/30** (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01)
C01D 1/04 (2006.01)
C01D 3/04 (2006.01)
C01D 7/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ РАССОЛОВ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА ТОВАРНОЙ ЛИТИЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

(31) **2017123383**
(32) **2017.09.25**
(33) **RU**
(86) **PCT/RU2018/050073**
(87) **WO 2019/059814 2019.03.28**
(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,
Тен Аркадий Валентинович (RU)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

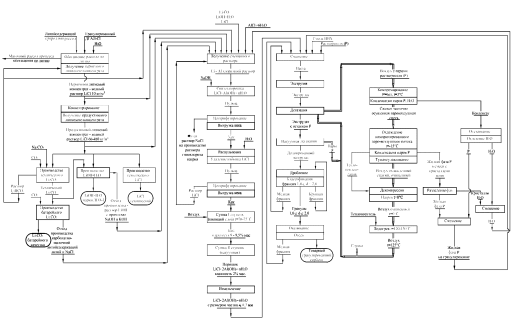
(57) В предлагаемом способе для получения сорбента в виде порошка $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-Cl) используется литийсодержащий раствор хлорида алюминия. Для его получения шестиводный хлорид алюминия растворяют в водных растворах, содержащих как товарные соединения лития: LiCl , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , так и содержащие их растворы, поступающие с различных переделов литиевого производства. Синтез ДГАЛ-Cl проводят при атомном отношении $\text{Al}:\text{Li}$ в реакционной смеси, равном 2.0:2.3. Одновременно в реакционную смесь вводят раствор гидроксида натрия до pH 7. Образовавшийся при этом ДГАЛ-Cl отделяют центрифугированием, распылповывают в воде, удаляя избыток LiCl , и подвергают двухступенчатой сушке сначала в режиме кипящего слоя при $t=70-75^\circ\text{C}$, затем вакуумной сушке при $t=60-65^\circ\text{C}$. Из высушенного и измельченного порошка готовят пасту, смешивая ДГАЛ-Cl с предварительно подготовленным раствором поливинилхлорида в хлорорганическом растворителе. В качестве растворителя используют как метилхлорид, так и трихлорэтилен либо тетрахлорэтилен или их смеси. Полученную пасту экструдуют через фильеры диаметром 5 мм при противоточной подаче нагретого воздуха, освобождая экструдат от испаряющегося в воздушный поток органического растворителя. После стадии воздушной дегазации экструдат поступает на стадию вакуумной дегазации. Далее экструдат подвергают дроблению и классификации с возвратом мелкой фракции на приготовление пасты. Гранулы размером 1-2 мм поступают на барабанное обкатывание, придавая им округлую форму, отсев направляют на приготовление пасты. Охлажденный после дегазации экструдат, насыщенный парами хлорорганического растворителя и воды, направляют на компримирование под давлением 6 атм, охлаждая при этом воздушный поток до -3°C . Образовавшуюся при конденсации жидкую фазу паров хлорорганических растворителей или их смеси и воды отделяют. Газовый поток, освобожденный от конденсированной фазы, подвергают глубокому охлаждению до -15°C для глубокой конденсации паров хлорорганического растворителя или смеси растворителей и паров воды. Твердую фазу льда отделяют, а жидкую фазу хлорорганического растворителя или смеси растворителей подвергают декомпрессии, нагревая до 0°C . При более глубоком осаждении до -70°C процесс конденсации жидких фаз из воздушного потока можно проводить в одну стадию. Жидкую фазу с операции декомпримирования и глубокого охлаждения используют на операции приготовления пасты. Очищенный и осушенный воздушный поток нагревают до $120-140^\circ\text{C}$ и используют на операции дегазации экструдата.

A1

201992446

201992446

A1



МПК
B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/02(2006.01)
МПК
B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/02(2006.01)

**Способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития
из литийсодержащих рассолов в условиях производства
товарной литиевой продукции**

Область техники

Настоящее изобретение относится к химическому материаловедению, в частности, к способам получения неорганических сорбентов на основе гидроксида алюминия, селективно извлекающих литий из природных рассолов и техногенных хлоридных солевых растворов, содержащих литий.

Уровень техники

В мировой практике для селективного извлечения лития предложен неорганический сорбент на основе гидратированного композиционного материала состава $\text{LiCl}/\text{Al}(\text{OH})_3$, способный селективно извлекать литий из рассолов [1]. Получение такого сорбента осуществляют взаимодействием товарного кристаллического $\text{Al}(\text{OH})_3$ (размер кристалла не менее +140 мкм) в форме гиббсита, байерита или нордстрандита с гидроксидом лития в присутствии воды при $J : T=0,69$, производя таким образом композит $\text{LiOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$. Полученный композит далее обрабатывают 20%-ным раствором соляной кислоты для перевода его в сорбционную форму $\text{LiOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$. После отделения твердой фазы сорбента от маточного раствора его приводят в контакт с водой для удаления из структуры необходимого количества LiCl .

При последующем контакте такого сорбента с литийсодержащим хлоридным рассолом удаленное количество LiCl восстанавливается в его структуре. Далее сорбированный из рассола литий десорбируют водой. При этом сорбцию и десорбцию лития проводят при температуре 80°C. Недостатками способа являются двухстадийность и длительность процесса синтеза сорбента, необходимость использования крепкого раствора соляной кислоты и высокая рабочая температура (80°C) процессов сорбции и десорбции хлорида лития. Однако самым

большим недостатком этого сорбента является механическое разрушение его кристаллов в процессе эксплуатации, что делает невозможным его практическое применение.

Известен способ синтеза микрокристаллического гидратированного селективного сорбента отвечающий формуле $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$, суспензированного непосредственно в макропорах анионообменной смолы [2]. Способ включает в себя:

- а) Введение в поры смолы свежесажженного $\text{Al}(\text{OH})_3$ для чего смолу замачивают в насыщенном растворе AlCl_3 с последующей обработкой водным раствором аммиака;
- б) Промывку смолы для удаления излишков реагентов;
- в) Обработку смолы, содержащей $\text{Al}(\text{OH})_3$, раствором LiOH для получения промежуточного соединения $\text{LiOH} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$;
- г) Обработку смолы с промежуточным соединением раствором соляной кислоты или раствором хлорида лития для перевода промежуточного соединения в соединение $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$.

Недостатками указанного способа являются, во-первых, сложность и многостадийность процесса синтеза, во-вторых, быстрое «вымывание» соединения $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ (в течение 7 – 10 дней с начала эксплуатации сорбента) из макропор смолы в процессе циклов сорбция – десорбция.

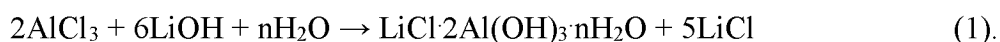
Известен способ получения гранулированного селективного сорбента для извлечения лития из рассолов путем электрохимического растворения металлического алюминия в концентрированном растворе хлорида лития с образованием соединения состава $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, отделения фазы сорбента от фазы раствора, сушки и гранулирования сухого порошка сорбента со связующим (порошок фторопласта), растворенным в ацетоне [3]. Недостатками данного способа синтеза сорбента являются: высокая энергоемкость процесса электрохимического синтеза порошка $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при одновременно низкой производительности и высокой взрывопожароопасности процесса гранулирования, вследствие применения ацетона в качестве растворителя.

Разработан способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из рассолов и установка для его осуществления [4], включающий получение порошка $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ путем смешивания в скоростном смесителе для сыпучих материалов с мешалкой гидроксида алюминия с хлоридом лития в присутствии расчетного количества воды с последующей обработкой полученной смеси в центробежной мельнице – активаторе до получения порошка, отвечающего формуле $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с размером частиц не более 0,16 мм.

Гранулирование произведенного порошка осуществляют путем экструдирования пасты, получаемой смешением порошка сорбента с растворенной в хлористом метиле смолы поливинилхлорида (связующее). Экструдат после отгонки паров метиленхлорида дробят и классифицируют до получения продукта размером гранул 1,0 – 1,5 мм. Пары выделяющегося при

гранулировании метиленхлорида абсорбируют потоком фреонового масла (марка ХФ-22с-16) из потока газа – носителя (воздух), получая 20%-ный раствор метиленхлорида в масле, который направляют на термодесорбцию метиленхлорида с последующей конденсацией его паров и возвратом конденсированной фазы метиленхлорида в производство сорбента. Недостатком данного способа являются высокая энергоемкость технологической операции синтеза порошка соединения $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, низкая стабильность химического состава получаемого соединения и отсутствие надежного механоактивационного оборудования. Перечисленные недостатки не позволяют реализовать способ в промышленном масштабе.

Предложен способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов [5], устраняющий недостатки предыдущего способа [4]. Технический результат достигается тем, что получение $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осуществляют непосредственным взаимодействием смеси кристаллических хлорида алюминия и гидроксида лития в присутствии небольшого количества воды либо их концентрированных растворов. При этом взаимодействие протекает по реакции:



Несмотря на высокое качество получаемого продукта и высокую стабильность и воспроизводимость существенным недостатком этого способа является высокий расход самого дорогостоящего товарного литиевого продукта – гидроксида лития. На 1 моль получаемого соединения требуется 6 молей LiOH . Кроме того, способ характеризуется наличием большого количества литийсодержащих отходов в виде раствора LiCl , что требует дополнительных затрат на утилизацию лития.

Позднее этими же авторами был предложен способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов, в основе которого лежит замена при синтезе $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ LiOH на более дешевый и менее дефицитный Li_2CO_3 [6]., Образование твердой фазы продукта осуществляется по реакции:



При этом образующийся отход синтеза легко превращают в карбонат лития осаждением из раствора содой по реакции:



Утилизируемый карбонат лития возвращают на производство сорбента. Таким образом, на получение 1 моля соединения $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ расходуется в конечном итоге 0,5 моля Li_2CO_3 . Однако, не смотря на очевидные достоинства, и этот метод имеет существенные недостатки. К недостаткам данного способа следует отнести низкую скорость взаимодействия по реакции (2) и связанную с этим длительность синтеза сорбента этим способом, занимающую несколько часов. Кроме того в процессе синтеза зачастую образуется гелеобразная фаза

$\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что затрудняет отделение ее от маточного раствора. В способе также не предусматривается гранулирование порошка сорбента.

Разработанный способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из литийсодержащих растворов [7] существенным образом устраняет недостатки вышеописанного способа. Способ включает получение хлорсодержащей разновидности двойного гидроксида алюминия и лития ($\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) из раствора хлорида алюминия, предварительно смешанного с гидроксидом или карбонатом лития при атомном соотношении $\text{Al} : \text{Li}$, равном 2,0 – 2,3 при добавлении в смешанный раствор NaOH до pH, равного 6 – 7. Полученный осадок $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отделяют от раствора, сушат, измельчают до размера частиц и гранулируют при добавлении поливинилхлорида и метиленхлорида в качестве растворителя с рекуперацией испаряющегося в процессе гранулирования метиленхлорида и возвратом в производство.

По своей технической сущности и достигаемому результату этот способ является наиболее близким к заявляемому и выбран нами в качестве прототипа. Однако наряду с несомненными достоинствами данный способ имеет недостатки. Недостатками способа являются:

- использование фильтрации для отделения синтезированного ДГАЛ-Cl от маточного раствора приводит к образованию очень плотного кека, который необходимо измельчать перед переходом на следующую технологическую операцию;
- избыточное содержание хлорида лития в готовом продукте, приводящее к необоснованному повышенному расходу дорогостоящих литиевых реагентов при производстве сорбента ДГАЛ-Cl;
- необоснованно высокая продолжительность одноступенчатого процесса сушки порошка ДГАЛ-Cl;
- высокое остаточное содержание органического растворителя в экструдате, что приводит к повышенному расходу растворителя, с одной стороны, и ухудшение санитарно-гигиенических условий на производстве, с другой стороны;
- необоснованно заниженный показатель механической прочности исходных гранул ДГАЛ-Cl, полученных дроблением дегазированного экструдата, вследствие их неправильной формы;
- система рекуперации метиленхлорида, основанная на масляной абсорбции – десорбции его паров с последующей конденсацией в жидкую фазу не только громоздка и сложна в эксплуатации, но и пожароопасна вследствие одновременного использования большого объема горючего материала в виде вакуумного масла;

– высокая упругость паров метиленхлорида вследствие его низкой температуры кипения (40°C), приводящая к большим потерям данного хлорорганического растворителя при экструзии;

– использование для получения водного раствора AlCl_3 , содержащего литий только дорогостоящих товарных литиевых продуктов в виде Li_2CO_3 и $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, в то время как в условиях действующего литиевого производства имеется целый ряд литийсодержащих полупродуктов и отходов производства, которые могут успешно быть применены для приготовления алюминийлитиевого раствора.

Предлагаемый способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из литийсодержащих рассолов в условиях производства товарной литиевой продукции сохраняет все преимущества прототипа и устраняет вышеперечисленные недостатки.

Сущность изобретения

Технический результат, обеспечивающий устранение указанных недостатков достигается использованием следующих приёмов и операций.

- Для синтеза дисперсной фазы (порошка) двойного гидроксида алюминия и лития (ДГАЛ-Cl) используют раствор хлорида алюминия с уровнем концентрации AlCl_3 $45 - 220 \text{ кг/м}^3$, содержащий литий, раствор хлорида алюминия, содержащий литий готовят растворением кристаллогидрата шестиводного хлорида алюминия в водных растворах, содержащих расчетное количество лития, как в форме индивидуальных (товарных) соединений лития LiCl , Li_2CO_3 , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, так и в форме смесей этих соединений и/или в форме литийсодержащих растворов и смесей литийсодержащих растворов или в форме смесей литийсодержащих растворов с индивидуальными соединениями лития, поступающих с соответствующих переделов производства товарных литиевых продуктов LiCl , Li_2CO_3 , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, получаемых из природных литийсодержащих рассолов. Отделение дисперсной фазы ДГАЛ-Cl от маточного раствора (водный раствор NaCl) осуществляют центрифугированием с дальнейшим использованием фугата для производства обеззараживающего раствора гипохлорита натрия. Дисперсную фазу ДГАЛ-Cl после отделения от фугата распульповывают в расчетном объеме воды, удаляя из ДГАЛ-Cl избыток LiCl путем десорбции в жидкую фазу при перемешивании пульпы в течение $20 - 30$ минут. Пульпу центрифугируют, направляя фугат (водный раствор LiCl) на операцию приготовления раствора хлорида алюминия, содержащего литий, а дисперсную фазу ДГАЛ-Cl направляют на двухступенчатую сушку, осуществляемую на первой ступени нагретым воздухом в режиме кипящего слоя с поддержанием температуры в зоне сушки $70 - 75^{\circ}\text{C}$ до остаточной влажности ДГАЛ-Cl $9,0 - 9,5\% \text{ мас.}$, на второй ступени в режиме ваку-

умной сушки с ворошением и поддержанием температуры в зоне сушки 60 - 65°C до остаточной влажности ДГАЛ-С1 1,5 – 2,0% мас.

- Из высушенного и измельченного порошка ДГАЛ-С1 готовят пасту, смешивая его с предварительно приготовленным раствором хлорированного поливинилхлорида (смола ХПВХ) с хлорорганическим растворителем, в качестве которого наряду с метиленхлоридом используют трихлорэтилен или тетрахлорэтилен или их смеси. Приготовленную пасту экстрадирует через фильтры диаметром 5 мм. Экструдат приводят в противоточный контакт с нагретым до 120 - 130°C воздушным потоком, освобождая экструдат от испаряющегося в воздушный поток хлорсодержащего растворителя. Экструдат, прошедший стадию воздушной дегазации направляют на стадию вакуумной дегазации под разрежением 0,4 – 0,6 ат. Экструдат после дегазации подвергают дроблению и классификации с возвратом ретур (мелкая фракция гранулированного ДГАЛ-С1) на операцию приготовления пасты. Гранулы ДГАЛ-С1 с размером не менее 1,0 мм и не более 2,0 мм подвергают окатыванию, придавая гранулированному сорбенту округлую форму гранул, повышая тем самым их механическую прочность и возвращая отсев на операцию приготовления пасты.

- Охлажденный при дегазации экструдата воздушный поток, насыщенный парами хлорорганического растворителя или смесью их паров, направляют на компримирование под давлением 6 ат, охлаждая при этом паровоздушный поток до -3°C с конденсацией в жидкую фазу паров хлорорганического растворителя или смеси паров хлорорганических растворителей и воды. Отделение конденсированной фазы от газовой осуществляют туманоулавливанием с отстаиванием и разделением фаз хлорорганического растворителя или смеси хлорорганических растворителей от воды.

- Глубокое охлаждение освобожденного от конденсированной фазы компримированного паровоздушного потока проводят до -15°C с глубокой конденсацией паров хлорорганического растворителя или смеси их паров в жидкую фазу и паров воды в кристаллы льда с последующим отделением конденсированных фаз от воздушного потока и разделением конденсированных фаз на твердую (лед) и жидкую (хлорорганический растворитель или смесь хлорорганических растворителей). Декомпрессию освобожденного от конденсированных фаз воздушного потока осуществляют путём нагревания до 0°C. После чего осуществляют нагрев очищенного и осушенного воздушного потока до 120 - 130°C с возвратом на операцию дегазации экструдата.

- После объединения жидких конденсированных фаз хлорорганического растворителя или смеси хлорорганических растворителей, выделенных на операциях компримирования и глубокого охлаждения паровоздушного потока, жидкий растворитель возвращают на операцию растворения хлорированного поливинилхлорида. Объединенную фазу кристаллов льда с

жидкой конденсированной фазой операции компримирования паровоздушного потока подают на операцию приготовления раствора AlCl_3 , содержащего литий.

Преимущества предлагаемых решений по сравнению с прототипом состоят:

1. в снижении себестоимости производства гранулированного селективного к литию сорбента ДГАЛ-С1 за счет снижения расхода литийсодержащего реагента при синтезе дисперсной фазы ДГАЛ-С1, замены дорогих товарных литиевых продуктов на литийсодержащие полупродукты и отходы производства товарной литиевой продукции, например, из литиеносных природных рассолов, извлечения и возврата в производство содержащегося в синтезированном ДГАЛ-С1 избытка LiCl , упрощения системы рекуперации хлорорганического растворителя;
2. в повышении механической прочности гранулированного сорбента ДГАЛ-С1;
3. в снижении пожароопасности производства;
4. в снижении выброса паров хлорорганического растворителя в воздух рабочей зоны и окружающую среду.

Реальность достижения технического результата подтверждается описанием технологической схемы процесса производства гранулированного сорбента ДГАЛ-С1.

Перечень чертежей и таблиц.

Фиг. 1. Технологическая схема получения гранулированного сорбента для извлечения лития из литийсодержащих рассолов в условиях производства товарной литиевой продукции.

Фиг. 2. Таблица показателей свойств органических растворителей, используемых при гранулировании порошка ДГАЛ-С1.

Фиг. 3. Графики зависимости упругости паров трихлорэтилена (ТХЭ) от температуры.

Фиг. 4. Таблица результатов тестирования образцов гранулированного сорбента ДГАЛ-С1, произведенных с использованием смешанных литийалюминийсодержащих водных растворов, полученных из различных литийсодержащих источников.

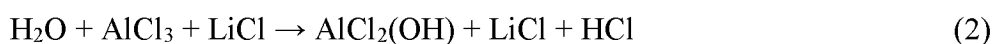
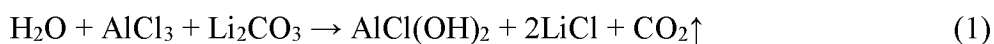
Фиг. 5. Сравнительные химические составы образцов гранулированного сорбента ДГАЛ-С1 с предварительным удалением свободного хлорида лития из синтезированной дисперсной фазы ДГАЛ-С1 и без предварительного удаления.

Фиг. 6. Результаты тестирования образца гранулированного сорбента ДГАЛ-С1 прошедшего операцию удаления свободного (избыточного) хлорида лития до сушки дисперсной фазы ДГАЛ-С1, измельчения и гранулирования в сравнении с образцом прошедшим стадию удаления свободного хлорида лития после гранулирования и остывания.

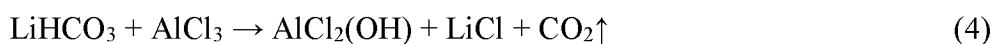
В соответствии с технологической схемой (фиг. 1) основными технологическими переделами в промышленном производстве литиевых продуктов, например, в производстве литиевых продуктов из литиеносного гидроминерального сырья являются: сорбционное обогащение

рассола по литию хлориду с последующим удалением остатка рассола и получением первичного литиевого концентрата, содержащего, как правило, не более 10 кг/м³ LiCl, концентрирование первичного литиевого концентрата до продуктивного, содержащего LiCl от 60 кг/м³ до 480 кг/м³ в зависимости от необходимости получения того или иного литиевого продукта, получение из продуктивного литиевого концентрат товарных литиевых продуктов в виде карбоната лития технического, карбоната лития батарейного качества, гидроксида лития моногидрата марок ЛГО-3, ЛГО-2, ЛГО-1, хлорида лития технического. Каждый из производимых товарных продуктов может быть использован в качестве исходного реагента для приготовления водного литийалюминиевого хлоридного раствора, применяемого в синтезе дисперсной фазы хлорсодержащей разновидности двойного гидроксида алюминия и лития (LiCl·2Al(OH)₃·nH₂O).

Процесс получения водного литийалюминиевого хлоридного раствора из товарных литиевых продуктов описывается следующими уравнениями химических реакций:



Поскольку жестких требований по содержанию примесей в смешанном литийалюминиевом хлоридном растворе не существует для его приготовления могут использоваться не только товарные литиевые продукты, но и техногенные литийсодержащие материалы и отходы производства в виде и смесей растворов. Так для приготовления смешанного литийалюминиевого водного раствора могут успешно применяться первичный литиевый концентрат (раствор LiCl 10 кг/м³ с примесью NaCl и KCl), продуктивный литиевый концентрат (концентрированный раствор LiCl с примесью NaCl и KCl), которые берутся с соответствующих технологических переделов в расчетных количествах. Кроме того, эффективным реагентом для получения, смешанного литийалюминиевого хлоридного раствора может быть раствор бикарбоната лития, являющийся техногенным полупродуктом при производстве карбоната лития батарейного качества. В этом случае химическое описание процесса следующее:



Исходными реагентами для получения смешанного литийалюминиевого водного хлоридного раствора могут служить: отход производства батарейного карбоната лития – литиевый карбонатно-щелочной раствор, содержащий NaCl и KCl в качестве основной примеси; отход производства LiOH·H₂O – раствор LiOH, содержащий NaOH и KOH в качестве примесей.

Оптимальный диапазон концентраций алюминия в смешанном литийалюминий содержащим водным хлоридном растворе составляет 45 - 220 г/дм³ в пересчете на AlCl₃, поскольку при содержании AlCl₃ ниже 45 г/дм³ образующийся осадок ДГАЛ-Cl начинает интенсивно об-

водняться и плохо отделяется от маточного раствора, а при содержании AlCl_3 выше 220 г/дм^3 маточный раствор пересыщается по NaCl и осадок ДГАЛ-Cl заряжается кристаллами поваренной соли.

Смешанный литийалюминиевый водный хлоридный раствор приводят в контакт при перемешивании с $1,0 - 2,5\text{N}$ раствором NaOH добавляемый порциями до установления показателя pH образующейся пульпы $6,5 - 7,0$. Полученную пульпу центрифугируют, отделяя жидкую фазу (водный раствор NaCl) от твердой фазы синтезированного соединения $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Жидкую фазу (фугат) используют либо в качестве продуктивного раствора для получения кристаллической поваренной соли упариванием и сушкой, либо в качестве подпиточного раствора для получения обеззараживающего раствора гипохлорита натрия, производимого из NaOH и Cl_2 , получаемых мембранным электролизом водного раствора NaCl .

Синтезированную твердую фазу соединения $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-Cl) механически выгружают из центрифуги шнеком (измельчение твердой фазы не требуется) и распульповывают в заданном объеме пресной воды и перемешивают в течение $20 - 30$ минут для удаления избытка LiCl из фазы ДГАЛ-Cl в жидкую фазу. Полученный водный раствор LiCl отделяют от ДГАЛ-Cl центрифугированием пульпы. Водный раствор LiCl (фугат) используют для приготовления смешанного литийалюминиевого водного хлоридного раствора.

Отфугованный ДГАЛ-Cl сушат. Поскольку сушка ДГАЛ-Cl должна протекать при температуре в зоне сушке, исключающей получение высококристаллизованного материала, для достижения максимальной производительности ДГАЛ-Cl сушат в две ступени: на первой ступени при температуре $70 - 75^\circ\text{C}$ в кипящем слое, создаваемом потоком воздуха, до остаточного влагосодержания $9,0 - 9,5\%$ мас.; на второй ступени при $60 - 65^\circ\text{C}$ в режиме вакуумной сушки с ворошением до остаточного влагосодержания $1,5 - 2,0\%$ мас. Сухой порошок ДГАЛ-Cl измельчают до размера частиц $\leq 0,1 \text{ мм}$.

Измельченный порошок смешивают до образования однородной пасты с порошком хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ- пластификатор) и органическим растворителем (Р) в качестве которого используют либо метиленхлорид, либо трихлорэтилен, либо тетрачлорэтилен (перхлорэтилен), либо их смеси. Пасту подвергают экструзии через фильеры диаметром 5 мм . Размер диаметра фильер 5 мм является оптимальным, так как при этом обеспечивают наиболее высокий выход продукта заданного размера при достаточно высокой степени дегазации экструдата. Экструдат дегазируют в противоточном движении потоком воздуха. Как следует из содержимого таблицы и графических зависимостей упругости пара растворителей от температуры, представленных на фиг. 2 использование тетрачлорэтилена предпочтительнее вследствие минимизации его потерь при получении пасты и экструзии

вследствие значительно меньшей упругости его паров, минимальной растворимости в нем воды, минимальной теплоты испарения, что обеспечивает в конечном итоге минимальные его потери при рекуперации и максимальный возврат в производство при высоком качестве возвращаемого реагента.

Для более полного удаления растворителя экструдат прошедший стадию воздушной дегазации подвергают вакуумной дегазации под разрежением 0,4 – 0,6 ат. Дегазированный экструдат дробят и классифицируют. Мелкую фракцию направляют на операцию смешения (получения пасты), а гранулы ДГАЛ-СІ размером в диапазоне $\geq 1,0$ мм и $< 2,0$ мм окатывают для придания гранулам округлой формы, мелкую фракцию отсеивают и также направляют на операцию смешения. Товарный гранулированный ДГАЛ-СІ затаривают в барабаны.

Воздушный поток, насыщенный парами растворителя (Р) направляют на компримирование (давление 6 ат., температура 3°C) частично конденсируя в жидкую фазу пары растворителя и водяные пары и отделяя их от паровоздушной смеси туманоулавливанием. Конденсат отстаивают, отделяя фазу воды от фазы растворителя. Компримированную паровоздушную смесь, прошедшую стадию туманоулавливания, охлаждают до температуры - 15°C, конденсируя пары растворителя в жидкую фазу, а пары воды в кристаллы и отделяя от воздушного потока также туманоулавливанием. Конденсированную жидкую фазу растворителя отделяют от кристаллов льда, смешивают с растворителем, сконденсированным на операции компримирования и направляют на операцию получения пасты смешения. Кристаллы льда смешивают с жидкой фазой воды, сконденсированной на операции компримирования и используют на операции получения смешанного литийалюминиевого водного хлоридного раствора. Данный технологический процесс позволяет довести степень рекуперации: в случае использования низкокипящих растворителей до 97 – 99%.

Очищенный и осушенный воздушный поток нагревают до температуры 120 - 130°C и направляют на операцию воздушной дегазации экструдата.

Возможна реализация процесса рекуперации растворителя в одну стадию вымораживанием. В этом случае для обеспечения степени рекуперации метилхлорида 94 – 95% необходимо охлаждение паровоздушного потока до - 70°C. В случае использования в качестве растворителей трихлорэтилена или тетрахлорэтилена для достижения степени рекуперации 97% и выше достаточно охлаждать паровоздушный поток до -15°C. Выбор того или иного варианта рекуперации растворителя осуществляют на основании результатов технико-экономических расчетов, выполняемых на стадии обоснования инвестиций для практической реализации разработки.

Пример 1. В лабораторных условиях проводили сравнительные испытания сорбционно-десорбционных свойств партий гранулированного сорбента ДГАЛ-СІ, произведенных из

различных литийсодержащих материалов в соответствии с технологической схемой, представленной на фиг. 1.

Образец № 1 произведен с использованием смешанного литийалюминийсодержащего водного хлоридного раствора, полученного путем растворения 385,1 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 3,03 литрах карбонатно-щелочного водного раствора состава (г/дм³): литий в пересчете на Li_2CO_3 – 10,9000; SO_4 – 0,0531; Ni – 0,0016; Pb – 0,0075; Cu – 0,0060; Na – 0,5056; Ca – 0,0209; Mg – 0,0138; Fe – 0,0006; B – 0,0938; Cl – 0,7502; pH=9,7, являющегося реальным отходом производства карбоната лития батарейного качества, из технического карбоната лития.

Образец № 2 произведен с использованием смешанного литийалюминийсодержащего водного хлоридного раствора получаемого путем разбавления водой с доводкой суммарного объема до 1 литра смеси 403,5 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 0,17 литра отработанного католита состава (г/дм³): LiOH – 120; NaOH – 3,5, являющегося отходом производства $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ из карбоната лития или хлорида лития.

Образец № 3 произведен с использованием смешанного литийалюминийсодержащего водного хлоридного раствора, полученного путем растворения 403,4 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1,0 литре раствора бикарбоната лития (содержание LiHCO_3 – 63,5 г/дм³).

Образец № 4 произведен с использованием смешанного литийалюминийсодержащего водного хлоридного раствора, полученного путем растворения 403,2 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 3,82 литрах первичного хлоридного литиевого концентрата состава (г/дм³): LiCl – 10,40; NaCl – 0,20; KCl – 0,1; MgCl_2 – 0,02; CaCl_2 – 0,04; B – 0,005; SO_4 – 0,03, являющегося полупродуктом производства технического карбоната лития из природного литиеносного рассола.

Образец № 5 произведен с использованием смешанного литийалюминийсодержащего водного хлоридного раствора, полученного смешиванием 0,39 литра водного раствора бикарбоната лития, 1,50 литра первичного литиевого концентрата, 1,25 литра литийсодержащего карбонатно-щелочного раствора и 403,2 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Образец № 6 произведен с использованием смешанного литийалюминийсодержащего водного хлоридного раствора, полученного смешиванием 403,1 г AlCl_3 с 0,097 литра продуктивного литиевого концентрата состава (г/дм³): LiCl – 481, $\text{KCl} + \text{LiCl} < 4,0$ г/дм³ с последующей добавкой воды с целью доведения общего объема раствора до 1 литра.

Образец № 7 произведен с использованием смешанного литийалюминийсодержащего водного хлоридного раствора, полученного путем смешивания 403,3 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 40,7 г технического Li_2CO_3 , произведенного из литиеносного природного рассола, с добавкой воды с целью доведения общего объема раствора до 1 литра.

В качестве щелочного реагента при получении всех образцов использовали 1,0N раствор NaOH. В качестве растворителя при гранулировании использовали трихлорэтилен. Получен-

ные образцы гранулированных сорбентов ДГАЛ-С1 тестировали на показатели: статическая обменная емкость по LiCl, механическая прочность, насыпной вес, набухаемость по методикам указанным в ТУ2133-23599583-2002 «Сорбент для селективного извлечения лития». Для тестирования использовали литиеносный природный рассол Знаменского месторождения Иркутской области состава (г/дм³): LiCl – 2,2; NaCl – 6,1; KCl – 8,2; MgCl₂ – 115; CaCl₂ – 330; Br – 8,3; SO₄ – 0,6; B – 0,3; SrCl₂ – 3,6 pH – 5,1 и дистиллированная вода. Как следует из полученных результатов, представленных в таблице на фиг. 3 все семь образцов, имеют практически идентичные характеристики по обменной емкости и механической прочности, что подтверждает возможность использования для синтеза гранулированного сорбента в качестве литиеносных исходных реагентов широкий спектр, содержащих литий в виде хлорида, карбоната, гидроксида, включая отходы производства товарных литиевых продуктов.

При этом содержащиеся в литиеносных отходах примеси не оказывают отрицательного влияния на характеристики синтезируемого гранулированного сорбента.

Пример 2. Используя в качестве исходных реагентов AlCl₃·6H₂O, Li₂CO₃ технический, воду дистиллированную, смолу ПВХ, метиленхлорид в качестве органического растворителя получали два образца гранулированного сорбента ДГАЛ-С1.

Образец № 8 был изготовлен строго по технологическому регламенту, предусматриваемому схемой на фиг. 1. *Образец № 9* отличался от *образца № 8* тем, что из технологического регламента была исключена операция удаления избытка LiCl из синтезированной дисперсной фазы ДГАЛ-С1. От каждого из образцов были отобраны пробы по 0,2 кг, которые были протестированы по методикам, представленным в примере 1. Перед тестированием образцы сорбентов были проанализированы с целью определения их исходного количественного вещественного состава. При этом *образец № 9* перед тестированием был приведен в контакт с 0,5 дм³ дистиллированной воды для удаления избыточного хлорида лития и высушен до постоянного веса в вакуумной сушилке. Результаты химического анализа количественного вещественного состава исходных образцов представлены в таблице на фиг. 5. Результаты тестирования в таблице на фиг. 6. Из полученных результатов следует, что тестовые показатели сравниваемых образцов идентичны. Однако удаление избыточного лития на стадии синтеза дисперсной фазы ДГАЛ-С1 позволяет, во-первых, возвращать в производство сорбент на стадии синтеза 22,5% дорогостоящего хлорида лития от используемого его количества, во-вторых, исключить необходимость операции подготовки гранулированного сорбента для использования по прямому назначению.

Пример 3. Используя в качестве исходных реагентов AlCl₃·6H₂O, Li₂CO₃ технический, воду дистиллированную, смолу ПВХ и различные органические растворители (метиленхлорид,

трихлорэтилен и тетрахлорэтилен) получали три образца гранулированного сорбента по технологическому регламенту соответствующему технологической схеме (фиг. 1). *Образец № 10* – растворитель метилхлорид, *образец № 11* – растворитель трихлорэтилен, *образец № 12* – растворитель – тетрахлорэтилен. Полученные образцы тестировали на механическую прочность. Показатели механической прочности тестируемых образцов оказались следующими (%): *образец № 10* – $99,1 \pm 0,1$; *образец № 11* – $99,0 \pm 0,1$; *образец № 12* – $99,1 \pm 0,1$. Разница в механической прочности тестируемых образцов ДГАЛ-С1 гранулированного, полученного с использованием различных растворителей находится в пределах погрешности определения.

Пример 4. Из реагентов, описанных в примерах 2 и 3 получали образец дисперсной фазы ДГАЛ-С1, который после удаления свободного LiCl делили на две равные порции. Порции сушили каждую отдельно до остаточного влагосодержания 2% мас. *Образец № 13* сушили в одну стадию на вакуумной сушилке. *Образец № 14* сушили в две стадии: в режиме кипящего слоя на первой стадии до остаточной влажности 9% мас.; в режиме вакуумирования (разрежение 0,6 ат) при ворошении. Для сушки *образца № 13* потребовалось 12 часов 40 минут. Общее время сушки *образца № 14* составило 3 часа 37 минут. Перевод технологического процесса на двух стадийную сушку позволяет почти в три раза сократить время сушки.

Пример 5. Партию гранулированного сорбента ДГАЛ-С1 получали по технологии представленной на фиг. 1. После завершения технологического передела дробления и классификации, дегазированного экструдата полученную партию ДГАЛ-С1 заданного размера гранул, делили на две равные части. Один образец (*образец № 15*) тестировали на механическую прочность без окатывания. Второй образец (*образец № 16*) окатывали во вращающемся барабане в течение 75 минут и после отсева мелкой фракции также тестировали на механическую прочность. *Образец № 15* показал механическую прочность на уровне $97,7 \pm 0,2\%$. *Образец № 16* показал механическую прочность на уровне $99,0 \pm 0,2\%$. Испытания показали, что окатывание частиц дробленного ДГАЛ-С1 более чем на 1% повышает его механическую прочность.

Пример 6. По технологическому регламенту (фиг. 1) произвели два образца гранулированного сорбента ДГАЛ-С1. Один образец (*образец № 17*) с использованием в качестве органического растворителя товарного тетрахлорэтилена. Другой образец (*образец № 18*) с использованием рекуперированного тетрахлорэтилена, который был получен вымораживаем (-15°C) из насыщенного парами циркулирующего воздушного потока при получении укрупненной партии гранулированного ДГАЛ-С1. *Образец № 17* показал механическую прочность 99,1%, *образец № 18* – 99,0%. Разница оказалась в пределах погрешности, что подтверждает пригодность рекуперированного органического растворителя для гранулирования порошка ДГАЛ-С1.

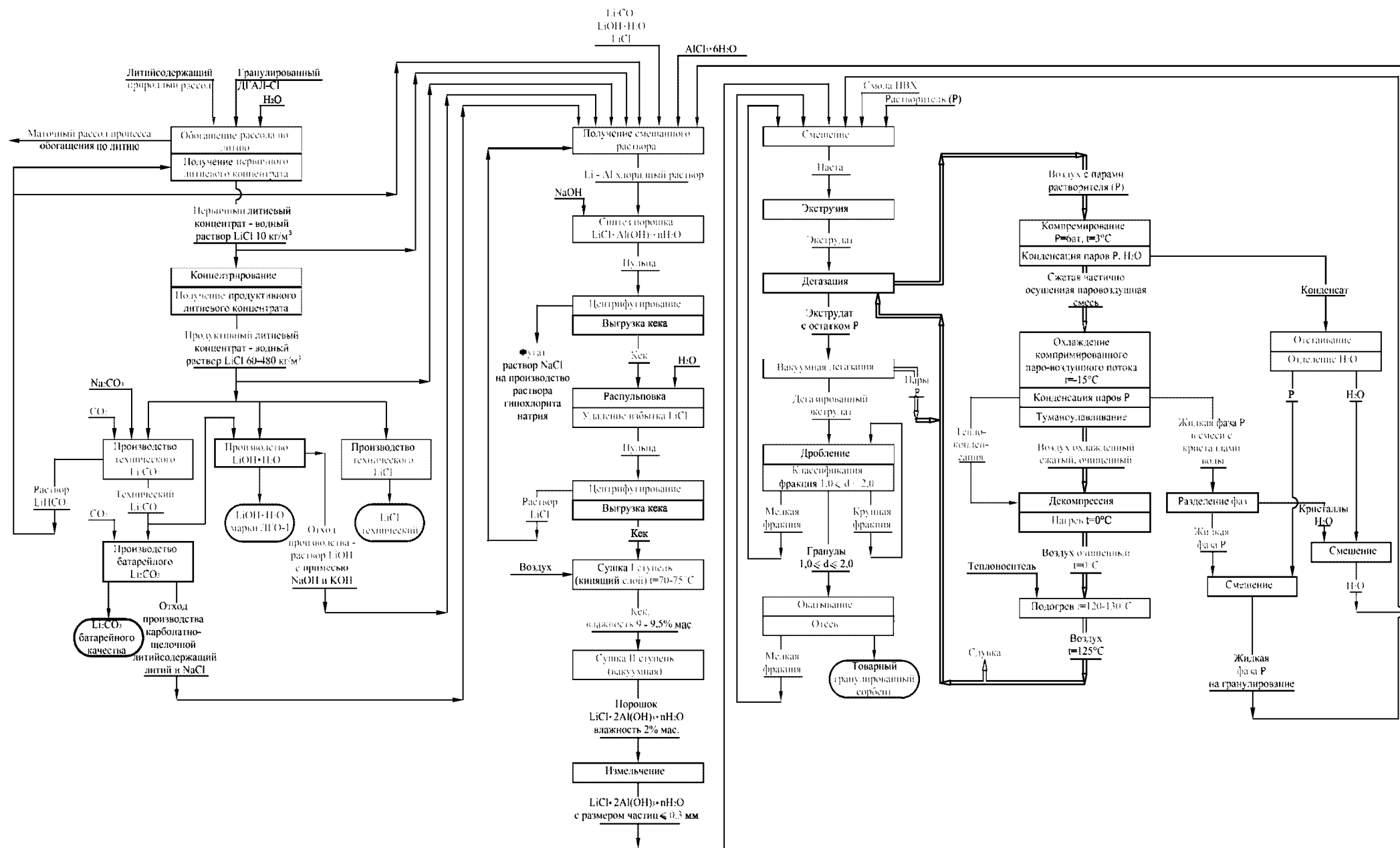
Используемые источники информации

1. Патент US 6280693 C01D 15/00 / William C. Bauman John L. Burba, Composition for the recovery of lithium values from brine and process of making/using said composition. Заявл. 20.09.1996, опубл. 28.08.2001.
2. Патент US 4347327, C 08 D 5/20, B 01 J 20/00 / J.M. Lee, W.C. Bauman, Recovery of lithium from brines. заявл. 19.11.79, опубл. 31.08.82.
3. Патент РФ 2028385 B 01J 20/00, C 25 B1/00 / Н.П. Коцупало, Л.Л. Ситникова, Л.Т. Менжерес, заявл. 25.05.1992, опубл. 09.02.1995. Бюл. № 4.
4. PCT/DE2001/004062 Method for producing granulated sorbents and installation for carrying out the method. Заявл. 25.10.2001, опубл. 29.12.2004.
5. Пат. 2223142 РФ В 01J 20/02, C 01 D 15 /00 / / Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова и др. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассола. Оpubл. 10.02.2004. Бюл. № 23.
6. Пат. 2234367 РФ В01J20/02, C01D15/00 / Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов. Заявл. 15.12.2002, опубл. 20.08.2004. Бюл. № 23.
7. Пат. 2455063 РФ Способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из рассола / А.Д. Рябцев, В.И. Титаренко, Н.П. Коцупало и др. Заявл. 13.10.2010, опубл. 10.07.2012. Бюл. № 19 (прототип).

Формула изобретения

Способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из литийсодержащих рассолов в условиях производства товарной литиевой продукции, включающий получение порошка хлорсодержащей разновидности двойного гидроксида алюминия и лития - ДГАЛ-Cl из раствора хлорида алюминия, содержащего литий, при атомном отношении $Al : Li = 2,0 - 2,3$, при добавлении гидроксида натрия до pH смешанного раствора 6 – 7, отделение порошка ДГАЛ-Cl от раствора, сушку порошка, измельчение порошка до размера частиц $\leq 0,10$ мм, гранулирование порошка при добавлении хлорированного поливинилхлорида и хлорорганического растворителя, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что для получения порошка ДГАЛ-Cl используют раствор хлорида алюминия с уровнем концентрации $AlCl_3$ 45 – 220 кг/м³, содержащего литий, который готовят растворением кристаллогидрата шестиводного хлорида алюминия в водных растворах, содержащих расчетное количество лития как в форме товарных соединений лития $LiCl$, Li_2CO_3 , $LiOH \cdot H_2O$, так и в форме смесей этих соединений, или в форме литийсодержащих растворов и смесей литийсодержащих растворов или в форме смесей литийсодержащих растворов с товарными соединениями лития, поступающих с соответствующих переделов производства товарных литиевых продуктов $LiCl$, Li_2CO_3 , $LiOH \cdot H_2O$; отделение порошка ДГАЛ-Cl от маточного раствора в виде водного раствора $NaCl$, осуществляемое центрифугированием с дальнейшим использованием фугата для производства обеззараживающего раствора гипохлорита натрия; порошок ДГАЛ-Cl после отделения от фугата распульповывают в воде, удаляя из ДГАЛ-Cl избыток $LiCl$ путем десорбции в жидкую фазу при перемешивании пульпы в течение 20 – 30 минут, пульпу центрифугируют, направляя фугат в виде водного раствора $LiCl$ на операцию приготовления раствора хлорида алюминия, содержащего литий; порошок ДГАЛ-Cl направляют на двухступенчатую сушку, осуществляемую на первой ступени нагретым воздухом в режиме кипящего слоя с поддержанием температуры в зоне сушки 70 - 75°C до остаточной влажности ДГАЛ-Cl 9,0 – 9,5% масс.; на второй ступени в режиме вакуумной сушки с ворошением и поддержанием температуры в зоне сушки 60 - 65°C до остаточной влажности ДГАЛ-Cl 1,5 – 2,0% масс.; из высушенного и измельченного порошка ДГАЛ-Cl готовят пасту, смешивая его с предварительно приготовленным раствором хлорированного поливинилхлорида с хлорорганическим растворителем, в качестве которого, наряду с метиленхлоридом, используют трихлорэтилен или тетрахлорэтилен или их смеси, приготовленную пасту экструдировывают через фильеры диаметром 5 мм, экструдат приводят в противоточный контакт с нагретым воздушным потоком, освобождая экструдат от испаряющегося в воздушный поток хлорсодержащего растворителя, экструдат прошедший стадию воздушной дегазации направляют на стадию вакуумной

дегазации под разрежением 0,4 – 0,6 ат, экструдат после дегазации подвергают дроблению и классификации с возвратом мелкой фракции гранулированного ДГАЛ-С1 на операцию приготовления пасты, гранулы ДГАЛ-С1 с размером не менее 1,0 мм и не более 2,0 мм подвергают барабанному окатыванию, придавая гранулированному сорбенту округлую форму гранул и возвращая отсев на операцию приготовления пасты; охлажденный при дегазации экструдата воздушный поток, насыщенный парами хлорорганического растворителя или смесью их паров, направляют на компримирование под давлением 6 ат, охлаждая при этом паровоздушный поток до -3°C с конденсацией в жидкую фазу паров хлорорганического растворителя или смеси паров хлорорганических растворителей и воды с отделением конденсированной фазы от газовой туманоулавливанием с отстаиванием и разделением фаз хлорорганического растворителя или смеси хлорорганических растворителей от воды, освобожденный от конденсированной фазы; компримированный паровоздушный поток подвергают глубокому охлаждению до -15°C с глубокой конденсацией паров хлорорганического растворителя или смеси их паров в жидкую фазу и паров воды в кристаллы льда с последующим отделением конденсированных фаз от воздушного потока и разделением конденсированных фаз на твердую фазу льда и жидкую в виде хлорорганического растворителя, декомпрессию освобождённого от конденсированных фаз воздушного потока проводят с нагревом до 0°C ; очищенный и осушенный воздушный поток нагревают до $120 - 130^{\circ}\text{C}$ с возвратом на операцию дегазации экструдата; после объединения жидких конденсированных фаз хлорорганического растворителя или смеси хлорорганических растворителей, выделенных на операциях компримирования и глубокого охлаждения паровоздушного потока, жидкий растворитель возвращают на операцию растворения хлорированного поливинилхлорида; после объединения кристаллов льда с жидкой конденсированной фазой воды операции компримирования паровоздушного потока водную фазу подают на операцию приготовления раствора AlCl_3 , содержащего литий.



Фиг. 1