

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041441**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.10.25

(21) Номер заявки
202000242

(22) Дата подачи заявки
2020.07.16

(51) Int. Cl. **C01D 15/02** (2006.01)
C25B 1/16 (2006.01)
C01D 1/32 (2006.01)
C01D 1/36 (2006.01)
C01D 1/38 (2006.01)
C01D 1/40 (2006.01)
C01D 1/42 (2006.01)
C01D 1/30 (2006.01)
B01D 37/00 (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01)
B01J 47/00 (2017.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОГИДРАТА ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ ИЗ РАССОЛОВ

(31) 2019130117

(32) 2019.09.25

(33) RU

(43) 2021.03.31

(96) 2020000063 (RU) 2020.07.16

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

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

(56) RU-C2-2656452
RU-C2-2193008
RU-C2-2516538
WO-A1-2009131628
WO-A1-2018190754
CN-A-108660476
US-A-2019/256987

(72) Изобретатель:

**Рябцев Александр Дмитриевич,
Немков Николай Михайлович,
Титаренко Валерий Иванович,
Коцупало Наталья Павловна,
Кураков Андрей Александрович,
Кочнев Александр Михайлович (RU)**

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(57) Изобретение относится к производству $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ из литиеносных поликомпонентных гидроминеральных сырьевых источников. Способ включает фильтрацию загрязненного взвешенными частицами литиеносного рассола с регенерацией фильтров и переработкой отработанного регенерата и получением продуктивного литиеносного рассола, выделение из рассола хлорида лития в виде первичного концентрата на сорбционно-десорбционных модулях, нанофильтрационную очистку первичного литиевого концентрата от магния, кальция и сульфат-ионов. Первичный литиевый концентрат путем обратноосмотического, электродиализного концентрирования, реагентной, ионообменной очистки от примесей с последующим термическим концентрированием доводят до продуктивного хлоридного литиевого концентрата, который путем мембранного электролиза конвертируют в раствор LiOH . Раствор LiOH упаривают, кристаллизуя $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Изобретение исключает потери лития при производстве, позволяет производить в качестве побочных продуктов концентрированную соляную кислоту и карбонат лития батарейного качества, обеспечивает повышение выхода товарного продукта при снижении эксплуатационных расходов, сокращение количества твердых отходов производства и расширение диапазона литиеносных сырьевых источников, пригодных для производства $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

B1**041441****041441****B1**

Область техники

Изобретение относится к области гидрометаллургии лития и может быть использовано для получения моногидрата гидроксида лития из природных рассолов.

Уровень техники

Известен способ получения гидроксида лития из рассолов, содержащих галогениды лития, щелочных и щелочноземельных металлов, после их концентрирования в естественных условиях с отделением большей части хлоридов натрия и калия и осаждением кальция и магния при $\text{pH}=10,5-11,5$. Концентрированный раствор, содержащий до 2-7% лития, после очистки от кальция и магния поступает на электролиз, который осуществляется в электролизёре с катионообменной мембраной Nafion, отделяющей анолит от католита, где происходит переход ионов лития в катодную камеру с образованием LiOH . Процесс сопровождается выделением хлора и водорода. Для получения моногидрата гидроксида лития высокой чистоты производят кристаллизацию его из раствора католита, в котором содержание примесных катионов не превышает 0,5%. Маточный раствор, полученный после упаривания католита и отделения $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, подвергают карбонизации диоксидом углерода для осаждения карбоната лития высокой чистоты, примесь хлора в котором составляет не более 0,005%. Выделяющиеся хлор и водород, вступая во взаимодействие, образуют соляную кислоту, которая в результате обменной реакции с высокочистым моногидратом гидроксида лития образует хлорид лития для получения высокочистого металлического лития (патент ФРГ № 2700748. 08.09.77) [1]. Близким по технической сущности является способ получения $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, в основе которого лежит мембранный электролиз раствора хлорида, произведенного в свою очередь из литиеносных рассолов, включая природные (патент RU 2470861. 09.04.2009. Оpubл. 27.05.2014. Бюл. № 14) [2].

Общим недостатком данных способов является многоступенчатость получения раствора хлорида лития, поступающего на электролиз, что возможно только в условиях аридного климата по галургической технологии с постадийным отделением хлоридов натрия и калия и химическим примесей кальция, магния и бора. Полученные растворы хлорида лития требуют дальнейшего концентрирования уже с помощью погружного газового горения, повторного осаждения примесей Ca и Mg с помощью LiOH и Li_2CO_3 . Таким образом, необходимо дважды использовать химическую очистку и многократно фильтровать концентрируемый рассол. Кроме того для получения требуемого количества продуктивного раствора LiCl требуется очищать очень большие объемы исходных рассолов, что приводит к большим расходам реагентов и образованию больших объемов твердых отходов и глубоко концентрировать по хлориду лития исходные литиеносные рассолы с, как правило, солесодержанием выше 200 кг/м^3 , что сопровождается высокими капитальными вложениями, высокой энергоемкостью производства и неизбежным высаливанием огромной массы солей в виде NaCl и NaCl в смеси с KCl , не востребованных на рынке. Для литиеносных рассолов с высоким содержанием кальция и магния, до 50-70% от суммы солей, какими являются глубинные рассолы Сибирской платформы и озерные рассолы провинции Цинхай в Китае, использование галургической технологии для получения продуктивного раствора LiCl невозможно принципиально.

Для литиеносных рассолов с высоким содержанием кальция и магния разработана технология сорбционного обогащения рассолов по литию, включающая способ получения первичного литиевого концентрата в виде раствора хлорида лития и установки для его получения (патент RU 2516538, 17.02.2012. Оpubл. 20.05.2014. Бюл. № 14) [3]. В технологии предусматривается сорбционное получение литиевого концентрата, его дообогащение и концентрирование, но в установке отсутствует конвертер для получения раствора LiOH из раствора хлорида лития. Технология сорбционного выделения хлорида лития из литиеносных рассолов оказалась эффективной не только применительно к литиеносным рассолам с высоким содержанием кальция и магния, но и к традиционным поликомпонентным литиеносным высокоминерализованным рассолам хлоридного натриевого типа с невысоким исходным содержанием кальция и магния. Для селективной сорбции LiCl из рассолов используют гранулированный сорбент ДГАЛ-Cl (патент RU 2455063, 13.10.10. Оpubл. 10.07.2014. Бюл. № 19) [4], основу которого составляет двойное соединение алюминия, лития - $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ с дефицитом лития в структуре, способное селективно сорбировать LiCl из насыщенного сорбента в пресную воду. На основе использования селективного гранулированного сорбента разработан способ получения гидроокиси лития из рассолов и установка для его осуществления (патент RU 2193008, 25.03.1998. Оpubл. 20.11.2002. Бюл. № 32) [5]. По данному способу получение раствора хлорида лития, осуществляют в U-образной колонне путем селективной сорбции хлорида лития из рассолов и десорбции LiCl водой с последующим концентрированием раствора LiCl в той же колонне путем многократной обработки насыщенного литием сорбента на стадии сорбции обратными растворами LiCl от предыдущей десорбции. Десорбцию LiCl с насыщенного сорбента осуществляют при соотношении объема циркулирующего раствора к объему сорбента, равного 1,5:1,0. Десорбция LiCl обратными растворами хлорида лития позволяет повысить концентрацию LiCl с 0,5-3,0 кг/м^3 до 11,0-17,0 кг/м^3 . Концентрированный раствор LiCl подвергают ионообменной очистке от примесей Ca и Mg на катионите КУ-2 в Li-форме с последующей его регенерацией раствором хлорида лития. Полученный очищенный раствор LiCl поступает на стадию электрохимической конверсии для

получения раствора LiOH. Выделяющийся на аноде хлор абсорбируют в присутствии мочевины маточным раствором LiOH, образующимся после кристаллизации LiOH·H₂O.

Анолит после электролиза хлорида лития направляют на стадию обессоливания до концентрации LiCl, равной 0,5-3,0 кг/м³, который используют на стадии десорбции лития с сорбента. Все перечисленные операции осуществляют в одной U-образной колонне, заполненной гранулированным сорбентом на основе LiCl·2Al(OH)₃·mH₂O селективным к литию. Колонна снабжена устройством для реверсивной циркуляции промывочной жидкости и обводной системой для возврата десорбирующей жидкости в зону десорбции. Все процессы осуществляются в ступенчато-противоточном режиме. Установка включает также колонну, заполненную катионитом КУ-2 в Li-форме для очистки раствора хлорида лития, от примесей Ca и Mg. Раствор хлорида лития после очистки и концентрирования до 70-100 г/м³ используют на стадии регенерации катионита.

Установка для конверсии хлорида лития в гидроксид состоит из мембранного электролизера и электродиализатора - обессоливателя фильтр-прессного типа для получения обессоленного раствора, абсорбера для улавливания хлора, а также кристаллизатора для получения LiOH·H₂O и центрифуги для отделения кристаллов от маточного рассола, используемого для поглощения хлора. Процесс конверсии LiCl в LiOH осуществляют в электролизере, работающем в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,25-0,95 кА/м², куда подают раствор хлорида лития 18 кг/м³. Полученный раствор гидроокиси лития концентрируют до 60-80 кг/м³. Анолит с содержанием LiCl 6,5-6,7 кг/м³ подвергают обессоливанию до 0,5-3,0 кг/м³ LiCl.

Электролизер для конверсии хлорида лития имеет анод из коррозионностойкого материала, в качестве которого использовали платину или титан с покрытием из иридия или платины, а в качестве катода применяли нержавеющую сталь. Электролизер снабжен промежуточными электродами, выполненными из иридированной титановой фольги, и мембранами МК-40 или МК-41. Хлор, выделяющийся на аноде в процессе электролиза, направляют в газоотделитель, а затем в абсорбер для его поглощения маточным раствором после кристаллизации LiOH·H₂O. Избыток хлора улавливают исходным бромсодержащим рассолом, где осуществляется окисление бромид-иона до элементного брома, газообразный бром отдувают и конденсируют до жидкого состояния.

Недостатками способа являются:

- 1) концентрирование раствора хлорида лития непосредственно в сорбционно-десорбционной колонне, что приводит к получению раствора хлорида лития с концентрацией не выше 16-18 кг/м³;
- 2) получение разбавленных растворов LiOH в связи с большим переносом воды при электролизе низко концентрированных растворов LiCl;
- 3) низкая плотность тока вследствие использования в процессе электрохимической конверсии разбавленных растворов хлорида лития и как следствие низкая производительность процесса;
- 4) производимый продукт характеризуется повышенным содержанием примесей натрия и калия;
- 5) большой износ сорбента в процессе перемещения по колонне.

Указанные недостатки устранены в способе получения LiOH·H₂O из рассолов (патент RU 2656452, 04.02.2016. Оpubл. 05.06.2018. Бюл. № 16) реализацией следующих технических решений, заложенных в основу заявляемого способа:

получение первичного литиевого концентрата осуществляют в колоннах с неподвижным слоем гранулированного сорбента, что позволяет на порядок сократить потери сорбента;

глубокое концентрирование первичного литиевого концентрата перед электрохимической конверсией, что достигается комбинированным методом: обратноосмотическим до общего солесодержания 60 кг/м³ в сочетании с электродиализным до 190-205 кг/м³ по LiCl и термическим до 450 кг/м³ по LiCl;

очистка обратноосмотического литиевого концентрата от примесей Ca и Mg реагентным методом;

ионообменная очистка электродиализного литиевого концентрата от кальция и магния;

удаление примесей в виде NaCl и KCl при глубоком термическом концентрировании;

реагентная очистка анолита от сульфат-ионов;

ведение процесса электролиза при плотности тока 0,9-1,2 кА/м² за счет поддержания в циркулирующем анолите концентрации LiCl на уровне 115-125 кг/м³.

Реализация предлагаемых технических решений позволила: повысить производительность процесса получения моногидрата гидроксида лития с одновременным повышением его чистоты и, как следствие, повысить экономические показатели способа.

Однако и данный способ, принятый в качестве прототипа, имеет ряд существенных недостатков, а именно:

в процессе промышленной эксплуатации разработанной технологии получения LiOH·H₂O из природных рассолов, основанной на сорбционно-десорбционном выделении хлоридного литиевого концентрата из литиеносного гидроминерального сырья, был установлен факт постепенного зарастания активной поверхности дренажных устройств сорбционных колонн частицами твердофазных примесей, присутствующих в составах исходных природных рассолов, что приводит к необходимости остановки процесса, выгрузки сорбента, промывки дренажных устройств и выгруженного сорбента от инородных при-

месей и снижению удельной производительности оборудования;

повышенное остаточное содержание макрокомпонентов рассола в выделенном из рассола первичном литиевом концентрате и большие потери лития с промывной жидкостью ввиду несовершенства операции удаления рассола из слоя сорбента перед десорбцией хлорида лития;

исключительно реагентное удаление примесей из первичного литиевого концентрата, приводящее к повышенному расходу химических реагентов;

повышенный расход производимых продуктов $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и HCl на собственные нужды производства;

низкая концентрация производимого раствора соляной кислоты;

усложнение технологического процесса проведением операции реагентной очистки литиевого концентрата в два этапа: очистка от кальция и магния хлоридного литиевого концентрата после операции обратноосмотического концентрирования и очистка анолита от сульфат-ионов непосредственно в процессе электролиза;

присутствие мелкой фракции алюмосодержащего сорбента в потоке отработанного по литию маточного рассола, затрудняющее утилизацию рассола.

Предлагаемый способ получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из поликомпонентных литиеносных рассолов сохраняет все преимущества и устраняет выше описанные недостатки прототипа.

Сущность изобретения

Технический результат, позволяющий устранить указанные недостатки, достигается тем, что в предлагаемом способе

исходный поликомпонентный литиеносный рассол перед селективным извлечением из него LiCl с использованием гранулированного сорбента на основе соединения $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-Cl) очищают от твердофазных примесей фильтрацией, получая продуктивный литиеносный рассол, основной поток которого направляют на операцию селективного извлечения LiCl , а заданную часть потока используют для регенерации отработанных фильтров, подавая образующийся отработанный регенерат фильтров на осветление, осветленный регенерат смешивают с исходным поликомпонентным литиеносным рассолом, направляемым на операцию фильтрации, сгущенный регенерат подвергают осадительному центрифугированию, смешивая образующийся фугат с осветленным потоком регенерата, в свою очередь подаваемым на смешение с исходным поликомпонентным природным литиеносным рассолом, выгружаемый осадок твердофазных примесей захоранивают;

продуктивный литиеносный рассол пропускают в режиме фильтрации через неподвижный слой гранулированного сорбента в колонне до появления проскоковой концентрации LiCl в потоке на выходе из колонны, фильтрацию рассола через насыщенный LiCl слой гранулированного сорбента прекращают, оставшийся в колонне продуктивный рассол вытесняют из колонны первой порцией оборотной литийсодержащей промывной жидкости, фильтруемой через слой сорбента порционно, и смешивают с продуктивным литиеносным рассолом, количество порции определяют задаваемым уровнем остаточного содержания макрокомпонентов рассола в сорбенте, находящемся в колонне, при этом в качестве последней порции промывной жидкости используют пресную воду, первую порцию находящейся в колонне отработанной литийсодержащей промывной жидкости вытесняют второй порцией литиеносной промывной жидкости и также смешивают с продуктивным литиеносным рассолом, вторую и последующие порции промывной литийсодержащей жидкости используют в следующем цикле вытеснения рассола из насыщенного LiCl слоя гранулированного сорбента, при этом первичный литиевый концентрат - водный раствор хлорида лития, содержащего макрокомпоненты рассола в виде примесей, получают фильтрацией заданного объема пресной воды через слой сорбента в колонне после завершения стадии удаления продуктивного рассола;

полученный поток первичного литиевого концентрата декарбонизируют подкислением и направляют на операцию нанофильтрации для безреагентной очистки от основного количества примесей в виде магния, кальция и сульфат ионов, основной поток очищенного нанофильтрацией от магния, кальция и сульфат ионов первичного литиевого концентрата и обогащенного литием направляют на операцию обратноосмотического концентрирования, а сбросной поток, обогащенный магнием и кальцием, смешивают с продуктивным литиеносным рассолом;

поток электродиализного хлоридного литиевого концентрата, образующийся после электродиализного концентрирования обратноосмотического литиевого концентрата, подвергают реагентной очистке от кальция и магния и сульфат-ионов, смешивая его с раствором бикарбоната лития, полученного обработкой углекислым газом заданного объема отработанного упаренного католита, отработанным упаренным католитом, отработанным щелочным регенератом и хлоридом бария, реагентно очищенный электродиализный хлоридный литиевый концентрат отделяют от образовавшегося осадка примесей фильтрацией. Осадок промывают деминерализованной водой, образующийся отработанный промывной раствор смешивают с основным потоком очищенного нанофильтрацией первичного литиевого концентрата. После подкисления соляной кислотой до $\text{pH}=6-8$ реагентно очищенный электродиализный хлоридный кон-

центрат направляют на ионообменную очистку от остаточного количества примесей, используя при этом образующийся в результате кислотной регенерации отработанного ионита отработанный кислотный регенерат в качестве вспомогательного подкисляющего агента на операции декарбонизации первичного литиевого концентрата перед его нанофильтрацией и переводя отрегенированный раствором соляной кислоты ионит Lewatit - 208-TP в Li-форму заданным объемом отработанного упаренного католита, а образующийся отработанный щелочной регенерат направляют в качестве реагента на операцию реагентной очистки электродиализного хлоридного литиевого концентрата;

проведение электрохимической конверсии мембранным электролизом продуктивного хлоридного литиевого раствора с получением катодного водорода, анодного хлора и водного раствора гидроксида лития в качестве католита;

поток, выводимого на операции электролиза, отработанного содержащего сульфат-ионы анолита направляют в качестве основного подкисляющего агента на операцию декарбонизации первичного литиевого концентрата;

отделение высленных из прошедшего глубокую ионообменную очистку и упаренного электродиализного хлоридного литиевого концентрата кристаллов NaCl, KCl и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ осуществляют центрифугированием с последующей их отмывкой заданным объемом деминерализованной воды от остатков литийсодержащего маточного раствора операции упаривания очищенного электродиализного хлоридного литиевого концентрата и смешением образующегося отработанного литийсодержащего промывного хлоридного раствора с очищенным электродиализным хлоридным литиевым концентратом перед его упариванием;

получают концентрированную соляную кислоту водной абсорбцией при охлаждении хлористого водорода, производимого сжиганием потока, очищенного от остатков католита катодного водорода в потоке очищенного от анолита анодного хлора;

с целью снижения расхода производимой соляной кислоты на собственные нужды путем переработки отработанного упаренного католита в высокочистый товарный карбонат лития, отработанный упаренный католит после использования его заданных объемов для перевода ионита Lewatit-208-TP в литий-форму, подщелачивания электродиализного литиевого концентрата до заданного показателя pH на операции его реагентной очистки, направляют на смешение с содержащим NaHCO_3 , KHCO_3 и LiHCO_3 бикарбонатным оборотным раствором, образующуюся при смешении пульпу Li_2CO_3 в карбонатном растворе концентрируют удалением заданного количества воды из пульпы в виде паров путем барботажа через пульпу нагретого выше 100°C заданного объема атмосферного воздуха, твердую фазу образовавшегося карбоната лития отделяют от упаренного карбонатного раствора, содержащего Na_2CO_3 , K_2CO_3 и Li_2CO_3 , центрифугированием, карбонатный раствор обрабатывают углекислым газом до полного перевода карбонатов в бикарбонаты, выпавшие при этом в осадок бикарбонаты натрия и калия отфильтровывают, а оборотный бикарбонатный раствор направляют на смешение с отработанным упаренным католитом, выпавшие в осадок бикарбонаты натрия и калия отфильтровывают, промывают деминерализованной водой, образующейся отработанный литийсодержащий промывной бикарбонатный раствор направляют на смешение с отработанным упаренным католитом, получаемый при этом карбонат лития промывают деминерализованной водой, получая после сушки и фасовки товарный карбонат лития высокой степени чистоты, образующийся в результате промывки Li_2CO_3 отработанный промывной литийсодержащий карбонатный раствор направляют либо на операцию смешения с отработанным упаренным католитом, оборотным бикарбонатным раствором и отработанным литийсодержащим промывным бикарбонатным раствором и концентрирования упариванием либо на операцию реагентной очистки электродиализного литиевого концентрата, полученные кристаллы NaHCO_3 и KHCO_3 декарбонизируют раствором соляной кислоты с переводом в хлоридный раствор и смешивают с отработанным по литию маточным рассолом, образующийся на операции селективной сорбции LiCl или сушат и используют на хозяйственные нужды производства;

мелкую фракцию сорбента ДГАЛ-Cl, содержащуюся в потоках отработанного по литию маточного рассола, вытесненного из слоя сорбента продуктивного литиевого рассола и отработанной промывной литийсодержащей жидкости выводят путем фильтрации потоков на фильтрах тонкой очистки, уловленные на фильтрах мелкие частицы селективного сорбента ДГАЛ-Cl и возвращают на производство гранулированного сорбента.

Преимущества предлагаемых решений по сравнению со способом прототипа состоят:

1. В исключении риска снижения производительности операции сорбционного выделения на селективном к хлориду лития гранулированном сорбенте первичного литиевого концентрата из литиеносных поликомпонентных рассолов, содержащих в своем составе твердофазные примеси и расширении диапазона литиеносных гидроминеральных сырьевых источников, пригодных для производства моногидрата лития гидроксида высокой степени чистоты;

2. В снижении уровня содержания примесей в выделяемом из литиеносных рассолов первичном литиевом концентрате.

3. В снижении эксплуатационных расходов производства $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ высокой степени чистоты из

литиеносных поликомпонентных рассолов;

4. В обеспечении возможности производства из литиеносных поликомпонентных рассолов наряду с моногидратом лития гидроксида батарейного качества товарного продукта в виде карбоната лития батарейного качества чистотой выше 99,99%;

5. В возможности получения в качестве побочного продукта производства концентрированной соляной кислоты взамен ее 20% раствора;

6. В снижении расходов производимых продуктов $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и концентрированной HCl на собственные нужды.

Сведения, подтверждающие возможность реализации предлагаемого изобретения, представлены на фиг. 1 и в примерах.

Перечень фигур

Фиг. 1. Технологическая схема производства моногидрата гидроксида лития из литиеносных поликомпонентных рассолов.

Ниже приводится описание реализации предлагаемого способа.

Реализация предлагаемого изобретения осуществляется в соответствии с последовательностью и взаимосвязью технологических операций, представленных в рамках общей технологической схемы (фиг. 1) производства $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В соответствии с предлагаемой схемой исходный природный литиеносный рассол, содержащий взвешенные частицы твердофазных примесей, фильтруют на фильтровальной установке, состоящей из регенерируемых фильтров тонкой очистки, производя продуктивный литиеносный рассол, практически не содержащий твердофазных примесей. По мере накопления в фильтрах фильтрующей установки уловленных частиц до показателя предельной грязеемкости для используемых фильтров, фильтры последовательно регенерируют импульсной противоточной подачей продуктивного литиеносного рассола. Отработанный регенерат фильтров представляет собой пульпу с содержанием твердой фазы не ниже 5-7 мас.%, которую направляют на операцию сгущения. Осветленную часть регенерата возвращают на операцию фильтрации, смешивая с исходным природным литиеносным рассолом, сгущенную часть регенерата подвергают осадительному центрифугированию, например, в турбодекантерах. Отделенный от жидкой фазы рассола осадок захоранивают, фугат смешивают с осветленной частью регенерата, возвращаемого на фильтрацию. Далее продуктивный литиеносный рассол поступает на операцию селективного выделения хлорида лития в сорбционно-десорбционный комплекс, состоящий из аппаратов колонного типа, заполненных гранулированным сорбентом ДГАЛ-Cl, селективным к содержащемуся в рассоле хлориду лития. Сорбционно-десорбционный комплекс работает в режиме: часть колонн на сорбции, часть колонн на регенерации. На стадии селективной сорбции литиеносный продуктивный рассол пропускают через сорбент в колоннах в режиме фильтрации в объеме, обеспечивающем заданную степень насыщения сорбента LiCl при заданной его степени извлечения из рассола. Обедненный по литию маточный рассол в обязательном порядке фильтруют, освобождая его от мелких частиц сорбента, выносимых рассолом из колонны в процессе сорбции. Колонны с насыщенным сорбентом переводят в режим регенерации. Регенерация сорбента состоит из стадии удаления из колонны и возврата на сорбцию рассола по составу, близкому к продуктивному, и стадии десорбции LiCl из сорбента, освобожденного от рассола.

Удаляют рассол ступенчато, порциями промывной литийсодержащей жидкости, состоящей из макрокомпонентов рассола и лития, содержание которых в промывных порциях изменяется ступенчато. При этом содержание макрокомпонентов от промывки к промывке существенно уменьшается, содержание лития изменяется незначительно и находится на уровне его содержания в продуктивном литиеносном рассоле. Количество ступеней определяют, исходя из заданной глубины удаления макрокомпонентов рассола и допустимой степени потерь хлорида лития из сорбента на стадии удаления рассола. Вытесненный из колонны первой порцией промывной жидкости литиеносный рассол перед смешиванием с продуктивным рассолом фильтруют, удаляя мелкие частицы сорбента. Первую порцию промывной жидкости, наиболее близкую по составу к продуктивному рассолу, вытесняют второй порцией вытесняющей жидкости и также направляют после фильтрации на смешение с продуктивным рассолом. Вторую порцию промывной жидкости вытесняют третьей и оставляют в обороте на следующий цикл. Все последующие порции промывной жидкости также оборотные. Последняя порция вытесняющей жидкости - пресная вода. Ее вытесняют из колонны на стадии десорбции, и она становится оборотной предпоследней порцией промывной жидкости. Предложенная система удаления рассола из колонн с сорбентом позволяет снизить уровень содержания примесей в первичном литиевом концентрате на 8-12% в сравнении с прототипом.

После завершения стадии удаления рассола колонны переходят в стадию десорбции LiCl из сорбента с получением полупродукта - первичного литиевого концентрата в виде водного раствора, содержащего 4-6 кг/м³ хлорида лития и остаточные макрокомпоненты продуктивного литиеносного рассола в количествах, зависящих от глубины удаления рассола на предыдущей стадии. Десорбцию ведут также порционно пресной водой. Объем пресной воды определяют заданной степенью десорбции лития при заданном среднем содержании LiCl в первичном литиевом концентрате.

Полученный первичный литиевый концентрат смешивают с отработанным кислым сульфатсодержащим анолитом, выводимым из процесса на операции мембранного электролиза, отработанным кислым регенератором, образующимся на операции ионообменной очистки электродиализного литиевого концентрата. В результате подкисления первичного литиевого концентрата происходит разрушение карбонатов и бикарбонатов, вносимых пресной водой при производстве первичного литиевого концентрата. Процесс декарбонизации описывается следующими химическими реакциями:



Далее смешанный декарбонизированный и подкисленный поток первичного литиевого концентрата, содержащего магний, кальций и сульфат-ионы в качестве примесей, подают на узел нанофильтрации, пропуская его через фильтрующие элементы под давлением более 50 ат. В результате нанофильтрации образуется два потока. Отработанный малый литийсодержащий поток, обогащенный магнием, кальцием и сульфат-ионами, направляют на смешение с продуктивным литиеносным рассолом.

Нанофильтрационная очистка первичного литиевого концентрата позволяет удалить основное количество примесей без затрат на реагенты. Как правило, степень удаления магния составляет 90-93%, кальция - 63-65%, сульфат-ионов - более 90%. Основной литийсодержащий поток, обогащенный хлоридом лития, поступает на установку обратноосмотического концентрирования - опреснения, где разделяется на основной по объему жидкой фазы поток - пермиат, представляющий собой деминерализованную воду с остаточным солесодержанием менее 50 г/м³, который направляют на операцию десорбции LiCl из сорбента пресной водой и меньший по объему, но концентрированный по LiCl поток - обратноосмотический литиевый концентрат с общим солесодержанием 50-60 кг/м³ - направляют на электродиализное концентрирование, в результате которого также образуется два потока. Большой из них по объему поток - диализат с остаточным солесодержанием 8-12 кг/м³ - направляют на смешение с продуктивным нанофильтратом декарбонизированного первичного литиевого концентрата, поступающего на обратноосмотическое концентрирование - опреснение, меньший по объему, но концентрированный по LiCl поток - электродиализный литиевый концентрат подвергают реагентной очистке от кальция, магния и сульфат-ионов. В качестве реагентов используют отработанный упаренный католит, раствор бикарбоната лития заданной концентрации, отработанные щелочно-карбонатные промывные растворы. В результате смешивания происходит нейтрализация кислоты и создание щелочной среды pH=10,5-11,0, образование карбонат-ионов из бикарбонат-ионов и осаждение кальция и магния в виде нерастворимых соединений. Процесс реагентной очистки описывается следующими уравнениями химических реакций:



Остаточный сульфат (в случае необходимости) удаляют переводом в осадок путем использования в качестве реагента хлорида бария по реакции:

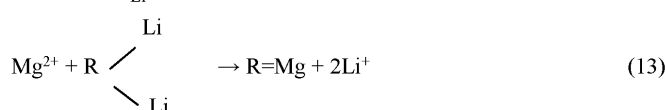
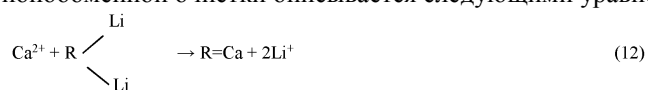


Раствор LiHCO₃ используют для быстрого создания в реакционной среде требуемого уровня концентрации карбонат-ионов, чего невозможно достичь вводом плохо растворимого карбоната лития.

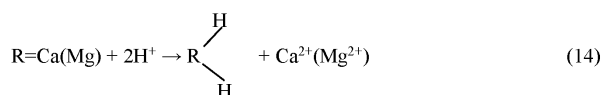
Раствор бикарбоната лития производят обработкой заданного объема отработанного упаренного католита, содержащего в виде примесей NaOH и KOH, выводимого из католитного (щелочного) контура операции мембранного электролиза по реакции:



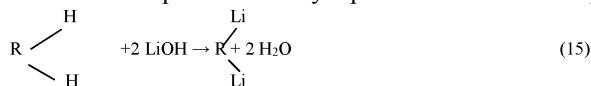
Образующиеся осадки примесей удаляют из потока реагентного очищенного электродиализного хлоридного литиевого концентрата фильтрацией, промывают деминерализованной водой, отработанный промывной раствор смешивают с продуктивным нанофильтратом перед его обратноосмотическим концентрированием. Раствор реагентно очищенного электродиализного литиевого концентрата далее направляют на глубокую ионообменную очистку от остатка катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ на ионите Lewatit-208-TP в литий-форме. Процесс ионообменной очистки описывается следующими уравнениями:



Отработанный ионит регенерируют раствором HCl по реакции:



Отработанный кислый регенерат направляют на декарбонизацию первичного литиевого концентрата. Далее ионит из Н-формы переводят в Li-форму обработкой щелочным раствором LiOH, в качестве которого используют заданный объем отработанного упаренного католита по реакции:



Отработанный щелочной регенерат используют на операции реагентной очистки электродиализного хлоридного литиевого концентрата.

Использование упаренного отработанного католита на вышеописанных операциях позволяет сократить потребление LiOH·H₂O на собственные нужды на 7-10% в сравнении с прототипом.

Далее прошедший ионообменную очистку электродиализный хлоридный литиевый концентрат упаривают, повышая уровень концентрации LiCl до 450-480 кг/м³ и глубоко высаливая при этом кристаллы NaCl, KCl и Na₂B₄O₇·10H₂O ввиду их более низкой растворимости. Упаренный хлоридный литиевый концентрат разбавляют деминерализованной водой до получения продуктивного раствора хлорида лития концентрацией 350-380 кг/м³, используемого для подпитки анолита на операции получения раствора LiOH мембранным электролизом продуктивного раствора хлорида лития (при плотности тока 1-4 кА/м²), которая описывается суммарным уравнением химических реакций:



В качестве мембран используют мембраны марок СТИЕМ-3, NAFION-424 или их аналоги.

При этом LiOH образуется в катодном контуре мембранного электролизера в результате протекания следующих химических реакций:



В анодном контуре мембранного электролизера образуется элементарный хлор по реакции:



После очистки от капель и тумана электролитов поток анодного водорода сжигают в потоке анодного хлора при температуре 1000-1100°C, получая хлористый водород по реакции:



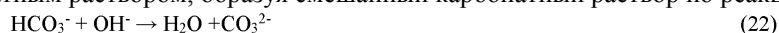
Хлористый водород при охлаждении абсорбируют ступенчато противоточным потоком деминерализованной воды, с выводом с первой ступени абсорбции товарной соляной кислоты концентрацией 33-36 мас. %.

Процесс электромембранной конверсии LiCl в LiOH проводят в режиме непрерывной циркуляции анолита (раствор LiCl 150-170 кг/м³) с постоянным отбором заданного объема католита и постоянной подпиткой заданного объема анолита продуктивным раствором LiCl, обеспечивающей баланс материальных потоков на операции мембранного электролиза. Мембранный электролиз проводят при плотности тока 1-4 кА/м² и концентрации хлорида лития в анолите на уровне 115-125 кг/м³, для чего продуктивный подпиточный раствор хлорида лития подают в циркуляционный анодный контур конверсионной электрохимической системы; поток отработанного анолита подвергают реагентной очистке от сульфат-ионов и объединяют с электродиализным концентратом; содержание LiOH в получаемом на операции электрохимической конверсии растворе гидроксида лития поддерживают в пределах 50-80 кг/м³. По мере накопления в циркулирующем анолите примесей в виде сульфат-ионов и бора до критических концентраций объемный поток анолита, обеспечивающий прекращение дальнейшего роста концентрации этих примесей в циркулирующем анолите, выводят из процесса электролиза и направляют на операцию декарбонизации первичного литиевого концентрата. Включение в технологический процесс получения LiOH·H₂O из литиеносных рассолов операции нанофильтрации, на которой из первичного литиевого концентрата выводят более 90% сульфат-ионов, позволяет сократить поток отработанного анолита в сравнении с прототипом на 90%.

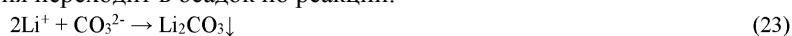
Поток поступающего с операции электролиза католита упаривают в режиме циркуляции, поддерживая концентрацию LiOH в упариваемом растворе на уровне 125-130 кг/м³ при температуре кипения. Стабильный режим упаривания обеспечивают постоянным выводом заданного объема упаренного раствора LiOH и постоянной подпиткой католита. Выводимый упаренный раствор LiOH охлаждают в кристаллизаторе до температуры 60-65°C, образующуюся пульпу центрифугируют, отделяя кристаллы LiOH·H₂O от раствора. Фугат упаренного католита возвращают на упаривание, кристаллы LiOH·H₂O промывают деминерализованной водой и сушат под разрежением при температуре 60-70°C, получая товарный продукт LiOH·H₂O высокой степени чистоты. Образующийся отработанный промывной раствор также возвращают на операцию упаривания, смешивая с исходным католитом. По мере накопления в

циркулирующем потоке упариваемого католита примесей в виде натрия и калия до критических значений, часть католита постоянно выводят из процесса объемным потоком, обеспечивающим прекращение дальнейшего роста примесей в католите. Поток отработанного упаренного католита, содержащего не более 5-10 кг/м³ NaOH, используют в качестве реагента для получения раствора LiHCO₃, переводя иониты в Li-форму и реагентной очистки от примесей электродиализного литиевого концентрата. Содержащиеся в отработанном упаренном католите примеси в виде NaOH и KOH выводятся из процесса на операции упаривания глубоко очищенного хлоридного литиевого концентрата перед его подачей на разбавление и электролиз. В качестве деминерализованной воды в технологическом процессе используют конденсат сокового пара операций упаривания.

Предложенная технология предусматривает в случае необходимости производство наряду с LiOH·H₂O батарейного качества карбоната лития батарейного качества. В этом случае отработанный упаренный католит используют только для перевода ионита в Li-форму и обеспечения требуемого значения показателя pH на операции реагентной очистки электродиализного литиевого концентрата. Основной поток отработанного упаренного католита смешивают с оборотным, содержащим NaHCO₃, KHCO₃ и LiHCO₃ бикарбонатным раствором, образуя смешанный карбонатный раствор по реакции:



Хорошо растворимые карбонаты натрия и калия при этом остаются в растворе, а плохо растворимый карбонат лития переходит в осадок по реакции:



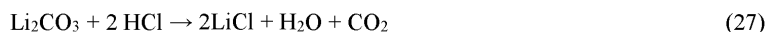
Для повышения выхода Li₂CO₃ и исключения разбавления оборотного бикарбонатного раствора, осаждение карбоната лития ведут в сочетании с удалением из реакционной смеси воды в виде водяных паров в процессе контакта, нагретого до температуры выше 100°C атмосферного воздуха с реакционной смесью. Объемный расход нагретого воздуха задают, исходя из требуемого количества удаляемой воды. Образующуюся пульпу Li₂CO₃ в карбонатном растворе центрифугируют, отделяя карбонат лития от раствора. Карбонат лития промывают деминерализованной водой, образующийся литийсодержащий карбонатный раствор направляют на реагентную очистку электродиализного литиевого концентрата напрямую либо через операцию получения раствора бикарбоната лития, используемого при реагентной очистке. Полученный влажный продукт сушат, получая товарный карбонат лития батарейного качества чистотой не ниже 99,9%. Маточный карбонатный раствор, образовавшийся на операции осаждения Li₂CO₃ и упаривания карбонатной пульпы, переводят в смешанный бикарбонатный раствор обработкой углекислым газом по реакциям:



Ввиду значительно более низкой растворимости NaHCO₃ и KHCO₃ в сравнении с растворимостью Na₂CO₃ и K₂CO₃ (более 300 кг/м³), в установившемся режиме протекания операции получения Li₂CO₃ из отработанного упаренного католита, содержание NaHCO₃ и KHCO₃ в бикарбонатном растворе, образующемся после карбонизации карбонатного раствора, превысит пределы растворимости этих солей и часть образующихся бикарбонатов NaHCO₃ и KHCO₃ переходит в твердую фазу. При этом содержание LiHCO₃ в бикарбонатном растворе никогда не превысит предел растворимости данного соединения (63 кг/м³), так как концентрация Li₂CO₃ в бикарбонатном растворе, поступающем на обработку углекислым газом, не превышает 10 кг/м³. Осадок, состоящий из кристаллов NaHCO₃ и KHCO₃, отделяют от смешанного оборотного бикарбонатного раствора, оборотный бикарбонатный раствор направляют на смешение с отработанным упаренным католитом, а кристаллы NaHCO₃ и KHCO₃ промывают деминерализованной водой, образующийся отработанный промывной раствор направляют на операцию осаждения Li₂CO₃ и упаривания образующейся пульпы. Полученные кристаллы NaHCO₃ и KHCO₃ используют на производстве в качестве моющих реагентов, реагентов для умягчения воды. В случае отсутствия необходимости их использования на производстве они могут быть переведены раствором соляной кислоты в хлоридный раствор, который смешивают с отработанным по литию маточным раствором.

Предлагаемое изобретение в варианте получения наряду с LiOH·H₂O товарного продукта в виде Li₂CO₃ батарейного качества позволяет более чем на 10% сократить расход соляной кислоты на собственные нужды, и на 60-90% сократить расход реагентов на очистку растворов и на 2-3% снизить расход электроэнергии за счет сокращения литийсодержащих оборотных потоков, поступающих на операцию мембранного электролиза в виде добавок в католит и анолит.

В случае возникновения отсутствия в потребности производства Li₂CO₃ как товарного продукта очищенный от примесей карбонат лития может быть переведен в состав анолита соляной кислотой по реакции:



В дальнейшем предлагаемое изобретение поясняется конкретными примерами.

Пример 1.

На опытно-промышленной установке сорбционного выделения из природного литиеносного поли-

компонентного рассола общей минерализацией 486 кг/м³ и содержанием LiCl 1,18 кг/м³ первичного литиевого концентрата, используемого далее для производства моногидрата лития гидроксида, проводили сравнительные испытания сорбционно-десорбционных модулей (СДМ), состоящих из двух заполненных гранулированным сорбентом ДГАЛ-С1 колонн на каждый модуль, при массовом содержании сорбента 8,15 т в каждой колонне. В процессе испытаний СДМ № 1 (прототип) работал на исходном нефильтрованном озерном рассоле. СДМ № 2 работал на аналогичном озерном рассоле, предварительно прошедшем стадию фильтрации по предлагаемому способу. В процессе испытаний контролировали гидравлическое сопротивление колонн модулей и удельную производительность 1 тонны загруженного сорбента в пересчете на получаемый продукт LiOH·H₂O. В процессе испытаний гидравлическое сопротивление колонн СДМ № 1 возросло с исходного, равного 0,6 ат, до критического 2,8 ат за 97 суток непрерывной работы. Работу останавливали, сорбент выгружали, промывали сорбент и дренажные системы, сорбент вновь загружали, продолжая испытания. Следующее повышение гидравлического сопротивления колонн СДМ № 1 до критического уровня наступило через 79 суток непрерывной работы. За весь период испытаний сопротивление колонн СДМ № 2 возросло на 5-7% в течение первых пяти суток испытаний и далее оставалось стабильным до окончания испытаний. При этом удельная годовая производительность 1 т сорбента в пересчете на LiOH·H₂O в составе СДМ № 1 составила 3018 кг, а в 1 т сорбента в составе СДМ № 2 составила 3562 кг. Таким образом удаление твердой фазы примесей из литиеносного природного рассола позволяет повысить удельную годовую производительность каждой тонны загрузки сорбента на 18%.

Пример 2.

На пилотной установке проводили сравнительные испытания получения моногидрата лития гидроксида из продуктивного (фильтрованного) литиеносного рассола хлоридного магниевого типа с содержанием хлорида лития 1,24 кг/м³ способом прототипа и предлагаемым способом. В составе пилотной установки два сорбционно-десорбционных модуля (СДМ) с общей загрузкой гранулированного селективного сорбента ДГАЛ-С1 по 66,2 кг каждый. Операция получения первичного литиевого концентрата из рассола на одном из модулей была организована по прототипу, на другом модуле по предлагаемому способу. Общая продолжительность сравнительных испытаний составила 1440 ч. В процессе испытаний контролировали содержание алюминия в потоках маточного рассола. При этом на каждом из модулей за этот период времени было переработано по 436111,6 дм³ продуктивного (очищенного от взвешенных частиц) природного рассола. Получаемый по предлагаемому способу первичный литиевый концентрат подвергали нанофильтрации. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из полученных результатов однозначно следует, что при одном и том же потоке перерабатываемого литиеносного рассола выход LiCl в первичный литиевый концентрат по прототипу составляет 44,31 кг, а по предлагаемому способу 48,62 кг, то есть удельный объемный расход литиеносного продуктивного рассола на 1 кг выделенного из рассола LiCl по прототипу (984,24 дм³/кг) на 9,7% выше, чем по предлагаемому способу (896,98 дм³/кг). При этом уровень содержания примесей макрокомпонентов рассола по предлагаемому способу на 10% и более ниже, чем в аналогичном полупродукте, произведенному по способу прототипа.

Таблица 1. Результаты предварительных испытаний операции получения первичного литиевого концентрата

Наименование сырья, промежуточного продукта	Содержание ингредиентов, г/дм ³								Объем рассола, промежуточного продукта, дм ³	Способ получения
	LiCl	MgCl ₂	CaCl ₂	NaCl	KCl	SO ₄	В	Σ _{солей}		
Продуктивный рассол	1,24	434	12,8	3,5	4,3	18,2	5,6	487	43611,8	прототип
	1,191	434	12,8	3,5	4,3	18,2	5,6	487	43611,3	предлагаемый
Первичный литиевый концентрат	4,02	9,14	0,38	0,08	0,10	0,43	0,19	14,34	11022,39	прототип
	3,98	8,11	0,28	0,06	0,08	0,34	0,10	12,95	12215,74	предлагаемый
Нанофильтрат	Отсутствует операция								-	прототип
	4,01	0,79	0,13	0,07	0,10	0,03	0,02	5,15	11524,28	предлагаемый

Полученные результаты также подтверждают факт очистки нанофильтрацией первичного литиевого концентрата от магния на 90,8%, от кальция на 56,4%, от сульфат-ионов на 91,6% в соответствии с предлагаемым способом.

Потери лития в отработанный раствор нанофильтрации составляют не более 5%, сокращая выход LiCl с 48,62 кг в первичный литиевый концентрат до 46,21 кг, который все равно остается на 4,3% выше, чем аналогичный показатель по способу прототипу. Учитывая существенное снижение расхода реагентов на очистку от магния, кальция и сульфат ионов, получение первичного литиевого концентрата по предлагаемому способу имеет существенное преимущество. Периодический контроль содержания алюминия в потоках маточного рассола на выходе из СДМ показал отсутствие содержания алюминия в потоке маточного раствора СДМ, работающего по предлагаемому способу, и содержание алюминия на уровне 0,6-0,8 мг/дм³ в потоке маточного рассола СДМ, работающего по прототипу.

Пример 3.

На пилотной установке, включающей электролизный агрегат на основе биполярного мембранного электролизера с мембранами СТЕМ-3, анодами из титана с окисло-рутеновым покрытием и катодами из нержавеющей стали, из потока первичного литиевого концентрата, прошедшего нанопольтрационную очистку (пример 2) в соответствии с предлагаемым способом, производили моногидрат лития гидроксида. При этом на операции мембранного электролиза, проводимом при плотности тока $3,9 \text{ А/дм}^2$, было получено $432,38 \text{ дм}^3$ католита, содержащего $60,34 \text{ г/дм}^3 \text{ LiOH}$. После упаривания, кристаллизации $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, промывки кристаллов и сушки выход товарного продукта в виде $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ составил $39,158 \text{ г}$. На собственные нужды (реагентная очистка от примесей, регенерация ионита) было использовано $3,714 \text{ кг LiOH}$ в виде упаренного раствора концентрацией $\text{LiOH } 120 \text{ г/дм}^3$. Таким образом на собственные нужды расходуется $14,2\%$ от производимого количества литиевой щелочи.

В сравнении с предлагаемым способом при получении высокочистого $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ по способу прототипу на собственные нужды требуется в 14 раз больше литиевой щелочи. В связи с этим удельный расход электроэнергии на 1 кг производимого продукта по способу прототипа в 2,2 раза выше, чем по предлагаемому способу.

Расход хлорида бария на реагентную очистку литиевого концентрата от сульфат-ионов по предлагаемому способу составил $0,751 \text{ кг}$ ($19,2 \text{ г}$ на 1 кг товарного $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), что в 13,5 раз меньше, чем аналогичный показатель у способа прототипа. Снижение расхода реагентов обеспечивает пропорциональное снижение массового количества твердых отходов.

Химический состав полученного из природного литиеносного рассола (по предлагаемому способу) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлен в табл. 2.

Таблица 2. Состав $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученного из природного литиеносного рассола по предлагаемому способу

Наименование вещества, элемента, показателя	LiOH	CO ₃ ²⁻	Na	K	Fe	Ca	Mg-	Al	Si	Pb	Cl	SO ₄
Содержание, % мас.	57,09	0,32	0,0006	0,001	0,0001	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,0005	менее 0,002	

Как следует из содержимого табл. 2, получаемый по предлагаемому способу продукт - моногидрат лития гидроксида ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) соответствует марке ЛГО-1 ГОСТ 8595-83.

Пример 4.

На пилотной установке, описанной в примерах 2 и 3, из $33586,4 \text{ дм}^3$ природного рассола хлоридно-магниевого типа произвели по предлагаемому способу $24,498 \text{ кг LiOH}$ в виде раствора объемом $401,34 \text{ дм}^3$ с содержанием $\text{LiOH } 61,04 \text{ г/дм}^3$. При этом $52,239 \text{ дм}^3$ было затрачено на собственные нужды. Остальной объем направлен на получение моногидрата лития гидроксида. В процессе упаривания, кристаллизации было получено $31,202 \text{ кг}$ товарного $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $28,967 \text{ дм}^3$ упаренного отработанного (загрязненного K и Na) католита состава, г/дм^3 : $\text{LiOH} - 120,1$; $\text{KOH} - 5,4$; $\text{NaOH} - 3,9$. Упаренный отработанный католит использовали для получения карбоната лития батарейного качества по предлагаемому способу (п.15 формулы изобретения). В результате переработки упаренного отработанного католита было получено $5,363 \text{ кг Li}_2\text{CO}_3$, $0,278 \text{ кг KHCO}_3$ и $0,237 \text{ кг NaHCO}_3$. Химический состав полученного карбоната лития представлен в табл. 3.

Таблица 3. Химический состав карбоната лития, полученного из упаренного отработанного католита операции упаривания католита и кристаллизации $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Наименование вещества, элемента	Содержание Li_2CO_3 , % мас.	Содержание примесей, 10^{-4} % мас.															
		Al	Ba	Ca	Mg	Na	K	Fe	Co	Ni	Cu	Si	Pb	Zn	Mn	Cl	F
Показатель	более 99,9	1,0	0,3	8	2	3	4	1	менее 1	менее 1	менее 0,1	менее 1	менее 0,5	менее 2	менее 0,5	менее	менее 3

Из содержимого табл. 3 однозначно следует, что по остаточному содержанию примесей полученный карбонат лития соответствует квалификации 99,99%.

В полученных побочных продуктах в виде смеси бикарбонатов калия и натрия присутствует в виде примеси литий, содержание которого менее $0,0004 \text{ мас.}\%$.

Пример 5.

На пилотной установке (примеры 2,3) в процессе получения $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ из литиеносного природного рассола по предлагаемому способу потока катодного водорода ($0,755 \text{ г/ч}$) и анодного хлора ($26,81 \text{ г/ч}$), образующиеся в качестве побочных продуктов на операции мембранного электролиза сжигали в специальной углеграфитовой печи (температура 1100°C), получая поток газообразного хлористого водорода. Поток хлористого водорода форсированно охлаждали до точки росы (78°C) путем прямого контакта с

концентрированным раствором HCl. Охлажденный поток хлористого водорода проходил трехступенчатую противоточную абсорбцию деминерализованной водой. Вывод товарной соляной кислоты осуществляли с первой ступени, подпитку абсорбента деминерализованной водой осуществляли на третьей (санитарной) ступени абсорбции. Производительность установки по соляной кислоте концентрацией 35,7% составила 77,1 кг/ч.

Источники информации

1. Патент ФРГ № 2700748, 08.09.77.
2. Патент RU № 2470861, 09.04.2009. Оpubл. 27.05.12. Бюл. № 15.
3. Патент RU № 2516538, 17.02.2012. Оpubл. 20.05.14. Бюл. № 14.
4. Патент RU № 2455063, 13.10.2010. Оpubл. 10.07.12. Бюл. № 19.
5. Патент RU № 2193008, 25.03.1998. Оpubл. 20.11.02. Бюл. № 32.
6. Патент RU № 2656452, 04.02.2016. Оpubл. 05.06.18. Бюл. № 16.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения моногидрата гидроксида лития из поликомпонентных литиеносных рассолов, включающий:

- (i) фильтрование поликомпонентного литиеносного рассола от твердофазных примесей с образованием продуктивного литиеносного рассола,
- (ii) сорбционное выделение первичного литиевого концентрата из продуктивного литиеносного рассола на сорбционно-десорбционных колоннах с неподвижным слоем селективного к LiCl гранулированного сорбента в виде водного раствора,
- (iii) декарбонизацию первичного литиевого концентрата путем подкисления,
- (iv) нанофильтрацию декарбонизированного первичного литиевого концентрата для безреагентной очистки от магния, кальция и сульфат-ионов,
- (v) обратноосмотическое концентрирование очищенного нанофильтрацией первичного литиевого концентрата с получением потока пермиата в виде деминерализованного водного раствора и потока обратноосмотического хлоридного литиевого концентрата,
- (vi) электродиализное концентрирование обратноосмотического хлоридного литиевого концентрата с получением потока литийсодержащего диализата и потока электродиализного хлоридного литиевого концентрата,
- (vii) реагентную очистку электродиализного хлоридного литиевого концентрата от кальция, магния и сульфат-ионов,
- (viii) ионообменную очистку подкисленного реагентно очищенного электродиализного хлоридного литиевого концентрата,
- (ix) упаривание прошедшего ионообменную очистку электродиализного хлоридного литиевого концентрата с высаливанием и отделением кристаллов хлоридов натрия и калия,
- (x) получение продуктивного хлоридного литиевого раствора путем разбавления упаренного хлоридного литиевого концентрата деминерализованной водой,
- (xi) электрохимическую конверсию мембранным электролизом продуктивного хлоридного литиевого раствора с получением катодного водорода, анодного хлора и водного раствора гидроксида лития в качестве католита,
- (xii) упаривание раствора LiOH,
- (xiii) кристаллизацию $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ из упаренного раствора LiOH с получением кристаллов моногидрата гидроксида лития и упаренного отработанного католита.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что часть продуктивного литиеносного потока, полученного на стадии (i) фильтрации, используют для регенерации отработанных фильтров, при этом образующийся отработанный регенерат фильтров подают на осветление с получением осветленного регенерата, который смешивают с исходным поликомпонентным литиеносным рассолом, направленным на операцию фильтрации, и с получением сгущенного регенерата, который подвергают осадительному центрифугированию.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что образующийся в результате осадительного центрифугирования сгущенного регенерата фугат смешивают с осветленным регенератом, который подают на смешение с исходным поликомпонентным литиеносным рассолом, и выгружаемый при центрифугировании осадок твердофазных примесей захоранивают.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадия (ii) сорбционного выделения первичного литиевого концентрата включает

- пропускание продуктивного литиеносного рассола в режиме фильтрации через слой гранулированного сорбента в колонне до появления проскоковой концентрации LiCl в потоке на выходе из колонны,
- прекращение фильтрации рассола через насыщенный LiCl слой гранулированного сорбента,
- вытеснение оставшегося в колонне продуктивного рассола из колонны оборотной литийсодержащей промывной жидкостью,

фильтрацию заданного объема пресной воды через слой сорбента в колонне с получением потока первичного литиевого концентрата.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что оставшийся в колонне продуктивный рассол вытесняют из колонны первой порцией оборотной литийсодержащей промывной жидкости и смешивают с продуктивным литиеносным рассолом, первую порцию находящейся в колонне отработанной литийсодержащей промывной жидкости вытесняют второй порцией литиеносной промывной жидкости и смешивают с продуктивным литиеносным рассолом, при этом

количество порций определяют заданным уровнем остаточного содержания макрокомпонентов рассола в сорбенте, находящемся в колонне,

в качестве последней порции промывной жидкости используют пресную воду и

вторую и последующие порции промывной литийсодержащей жидкости используют в следующем цикле вытеснения рассола из насыщенного LiCl слоя гранулированного сорбента.

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что мелкую фракцию сорбента, содержащуюся в потоках отработанного по литию маточного рассола, вытесненного из слоя сорбента продуктивного литиеносного рассола и отработанной промывной литийсодержащей жидкости, выводят фильтрацией указанных потоков на фильтрах тонкой очистки, уловленные на фильтрах мелкие частицы селективного сорбента возвращают на производство гранулированного селективного сорбента.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что гранулированный сорбент в сорбционно-десорбционных колоннах на стадии (ii) представляет собой гранулированный сорбент на основе $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что сбросной поток, полученный на стадии (iv), обогащенный магнием и кальцием, смешивают с продуктивным литиеносным рассолом.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что поток литийсодержащего диализата, полученного на стадии (vi) электродиализного концентрирования, смешивают с первичным литиевым концентратом перед стадией (v) обратноосмотического концентрирования.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что реагентная очистка электродиализного хлоридного литиевого концентрата от кальция, магния и сульфат-ионов на стадии (vii) включает

смешивание электродиализного хлоридного литиевого концентрата с раствором бикарбоната лития, полученного обработкой углекислым газом заданного объема отработанного упаренного католита, отработанным щелочным регенератором и хлоридом бария,

отделение реагентно очищенного электродиализного хлоридного литиевого концентрата от образующегося осадка примесей фильтрацией,

промывание осадка деминерализованной водой, при этом образовавшийся отработанный промывной раствор смешивают с основным потоком очищенного нанофильтрацией первичного литиевого концентрата, и реагентно очищенный электродиализный хлоридный литиевый концентрат направляют на ионообменную очистку от остаточного количества примесей.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадию (viii) ионообменной очистки проводят после подкисления реагентно очищенного электродиализного хлоридного литиевого концентрата соляной кислотой до $\text{pH}=6-8$, при этом отработанный ионит регенерируют раствором соляной кислоты, отработанный кислотный регенерат используют в качестве вспомогательного подкисляющего агента на стадии декарбонизации первичного литиевого концентрата перед его нанофильтрацией, отрегенированный раствором соляной кислоты ионит переводят в Li-форму заданным объемом отработанного упаренного католита, а образующийся отработанный щелочной регенерат направляют в качестве реагента на операцию реагентной очистки электродиализного хлоридного литиевого концентрата.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что отделение на стадии (ix) высолненных из прошедшего ионообменную очистку и упаренного электродиализного хлоридного литиевого концентрата кристаллов осуществляют центрифугированием с последующей их отмывкой заданным объемом деминерализованной воды от остатков литийсодержащего маточного раствора операции упаривания очищенного электродиализного хлоридного литиевого концентрата и смешением образующегося отработанного литийсодержащего раствора с очищенным электродиализным хлоридным литиевым концентратом перед его упариванием.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что полученный в результате мембранного электролиза на стадии (xi) очищенный от остатков католита поток катодного водорода сжигают в потоке очищенного от остатков анолита анодного хлора с образованием хлористого водорода, при охлаждении которого получают концентрированную соляную кислоту с помощью водной абсорбции.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что поток выводимого на стадии электрохимической конверсии мембранным электролизом отработанного, содержащего сульфат-ионы анолита направляют в качестве основного подкисляющего агента на операцию декарбонизации первичного литиевого концентрата.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что отработанный упаренный католит после использования его заданных объемов для перевода ионита в Li-форму, подщелачивания электродиализного литиевого концентрата до заданного показателя pH на операции его реагентной очистки дополнительно направляют на смешение с оборотным, содержащим NaHCO_3 , KHCO_3 и LiHCO_3 бикарбонатным раствором, обра-

зующуюся при смешении пульпы Li_2CO_3 в карбонатном растворе Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 концентрируют удалением заданного количества воды путем барботажа через нее нагретого выше 100°C заданного объема атмосферного воздуха, твердую фазу образовавшегося карбоната лития отделяют от упаренного карбонатного раствора центрифугированием, карбонатный раствор обрабатывают углекислым газом до полного перевода карбонатов в бикарбонаты, выпавшие в осадок бикарбонаты натрия и калия отфильтровывают, промывают деминерализованной водой, образующийся отработанный литийсодержащий бикарбонатный раствор направляют на смешение с отработанным упаренным католизом, полученный при этом карбонат лития промывают деминерализованной водой, получая после сушки и фасовки карбонат лития батарейного качества.

