

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202291247** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.09.23

(22) Дата подачи заявки
2019.11.15

(51) Int. Cl. **C22B 3/02** (2006.01)
C22B 26/12 (2006.01)
C01D 15/02 (2006.01)
C22B 3/12 (2006.01)
C22B 3/14 (2006.01)

(54) УСТРОЙСТВО И СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ

(86) PCT/FI2019/050821

(87) WO 2021/094647 2021.05.20

(71) Заявитель:
**МЕТСО ОУТОТЕК ФИНЛЭНД ОЙ
(FI)**

(72) Изобретатель:
**Тиихонен Марика, Киннунен Сами,
Колехмайнен Эро (FI)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)**

(57) Изобретение относится к установке и способу извлечения гидроксида лития из свежего сырья, включающего минеральное сырье, содержащее литий, или сырье, содержащее карбонат лития, или смесь этих видов сырья, объединенных с рециркулированным раствором и/или суспензией, содержащими литий, путем измельчения сырья в присутствии воды и карбоната щелочного металла; выщелачивания полученной суспензии дважды: сначала при повышенной температуре, а затем в водном растворе, содержащем гидроксид щелочноземельного металла; разделения полученной таким образом суспензии на твердые вещества, которые могут быть выброшены, и раствор, содержащий гидроксид лития, посредством чего из раствора путем кристаллизации может быть извлечен моногидрат гидроксида лития; и, наконец, отделения раствора и/или суспензии, полученных в ходе кристаллизации, из процесса и рециркуляции их на одну или более предыдущую стадию, включая стадию измельчения и, возможно, первую стадию выщелачивания.

A1

202291247

202291247

A1

Устройство и способ извлечения гидроксида лития

Область техники

Изобретение относится к устройству и способу извлечения гидроксида лития из литийсодержащего минерала и карбоната лития.

Уровень техники

CN 102115101 раскрывает способ получения карбоната лития из сподуменового минерала путем проведения обработки серной кислотой с целью получения сульфата лития с последующей стадией получения маточного раствора карбоната лития, из которого может быть отделен карбонатный продукт, и, наконец, гидроксид лития получают из маточного раствора путем добавления извести для каустицирования (подщелачивания) указанного маточного раствора. Также сообщают, что в качестве каустицирующего гидроксида пригоден гидроксид бария.

CN 100455512 С раскрывает процесс получения моногидрата гидроксида лития путем добавления гидроксида натрия к раствору сульфата лития с целью получения жидкого гидроксида лития с последующим охлаждением, фильтрацией и отделением гидроксида лития от сульфата натрия, после чего выполняют ряд стадий перекристаллизации для получения чистого моногидрата гидроксида лития.

В CN 1214981 С описан аналогичный процесс, в котором осуществляют стадию добавления гидроксида натрия к раствору сульфата лития с последующим охлаждением и разделением с получением жидкого гидроксида лития. Затем раствор гидроксида лития концентрируют и кристаллизуют, в результате чего может быть отделен неочищенный моногидрат гидроксида лития. В данной публикации чистый моногидрат гидроксида лития получают путем взаимодействия неочищенного продукта с гидроксидом бария с последующими концентрированием и кристаллизацией.

Однако все эти процессы протекают через сульфат лития.

US 3343910 А описывает способ извлечения гидроксида лития из минерального сырья (прокаленного сподуменового концентрата) путем разложения минерала с использованием карбоната натрия при 200°C, выщелачивания гидроксидом кальция при температуре окружающей среды или близкой к ней и, наконец, кристаллизации LiOH. Далее упоминается, что обычной практикой каустицирования выделенного карбоната лития является его проведение при примерно 85°C, иначе результаты будут плохими и неэкономичными. US 3343910 также описывает, что горячий маточный раствор со стадии разложения, содержащий неизрасходованный карбонат натрия, может быть удален для

рециркуляции карбоната натрия. Факультативно соединение лития может быть отделено от продукта реакции выщелачивания, и раствор сконцентрирован до точки кристаллизации, после чего маточный раствор может быть возвращен в процесс. Однако конкретный маршрут рециркуляции не упоминается.

Без дальнейшей очистки и переработки этот метод не очень эффективен.

Таким образом, по-прежнему существует потребность в процессах, которые позволяют использовать минеральное сырье и в которых будут использовать рециркуляционные потоки, содержащие или образующие карбонат лития, которые в известных процессах окажутся во фракциях, подвергаемых выбрасыванию.

Сущность изобретения

Таким образом, задачей изобретения является создание устройства и способа, пригодного для извлечения гидроксида лития из сырья, включающего минеральное сырье, с высоким выходом и высокой чистотой, обычно батарейного класса, без необходимости множества стадий обработки, включая стадии осаждения и очистки, с последующей за этим необходимостью в разделении твердых веществ и жидкости.

В частности, задачей изобретения является создание устройства и способа извлечения гидроксида лития с использованием простых стадий очистки и путем оптимизации рециркуляций.

Гидроксид лития батарейного класса в данном описании означает кристаллы моногидрата гидроксида лития с чистотой гидроксида лития 56,5% или выше.

Кроме того, согласно концепции процесса, не используют сульфаты и кислоты, не образуются нежелательные кристаллизованные побочные продукты. Задачи изобретения решены с помощью устройства и способа, которые характеризуются тем, что указано в независимых пунктах формулы изобретения. Предпочтительные воплощения изобретения раскрыты в зависимых пунктах формулы изобретения.

Изобретение относится к устройству для извлечения гидроксида лития из свежего сырья, включающего минеральное сырье, содержащее литий, или сырье, содержащее карбонат лития, или их смесь, в сочетании с рециркулированным раствором и/или суспензией, где устройство включает

- установку 1 измельчения для измельчения сырья в присутствии воды и карбоната щелочного металла с целью образования первой суспензии, содержащей литий,
- первую установку 2 выщелачивания для выщелачивания указанной первой суспензии, содержащей литий, возможно в сочетании с рециркулированным

раствором и/или суспензией при повышенной температуре, с целью образования второй суспензии, содержащей карбонат лития,

- вторую установку 3 выщелачивания для выщелачивания указанной второй суспензии, содержащей карбонат лития, или ее части в присутствии воды и гидроксида щелочноземельного металла с целью образования третьей суспензии, содержащей гидроксид лития,
- установку 31 разделения твердых веществ и жидкости для разделения указанной третьей суспензии, содержащей гидроксид лития, на твердые вещества, которые могут быть выброшены, и раствор, содержащий гидроксид лития, и
- установку 4 кристаллизации для извлечения моногидрата гидроксида лития из раствора, содержащего литий.

Указанная установка 4 кристаллизации дополнительно соединена с:

одной или более линиями 403, 414, 421, 422 рециркуляции для перемещения раствора и/или суспензии из установки 4 кристаллизации в одну или более установок, находящихся выше по потоку, включая установку 1 измельчения и, возможно, первую установку 2 выщелачивания.

Согласно воплощению изобретения устройство содержит также дополнительные необходимые линии для перемещения растворов, твердых веществ или суспензий к предназначенным для них установкам.

Изобретение также относится к способу извлечения гидроксида лития из свежего сырья, включающего минеральное сырье, содержащее литий, или сырье, содержащее карбонат лития, или их смесь в сочетании с рециркулированным раствором и/или суспензией. Способ включает следующие стадии:

- измельчение сырья в присутствии воды и карбоната щелочного металла для получения первой суспензии, содержащей литий,
- выщелачивание первой суспензии, содержащей литий, возможно в сочетании с рециркулированным раствором и/или суспензией, на первой стадии выщелачивания при повышенной температуре для получения второй суспензии, содержащей карбонат лития,
- выщелачивание второй суспензии или ее части на второй стадии выщелачивания в водном растворе, содержащем гидроксид щелочноземельного металла, для получения третьей суспензии, содержащей гидроксид лития,

- разделение третьей суспензии на твердые вещества, которые могут быть выброшены, и раствор, содержащий гидроксид лития, путем разделения твердых веществ и жидкости,
- извлечение моногидрата гидроксида лития путем кристаллизации из раствора, содержащего гидроксид лития, и
- отделение раствора и/или суспензии, оставшейся после кристаллизации, из процесса и возвращение их в виде рециркулированного раствора и/или суспензии на одну или более из предыдущих стадий процесса, включая стадию измельчения и, возможно, первую стадию выщелачивания.

Обычно минеральное сырье, содержащее литий, выбирают из сподумена, петалита, лепидолита, слюд или глин или их смесей, наиболее приемлемо из сподумена.

Согласно воплощению изобретения, минеральное сырье, содержащее литий, выбирают из минерала, который подвергнут термической обработке, при этом особенно предпочтительным материалом является бета-сподумен.

Согласно альтернативному воплощению изобретения, как указано выше, можно использовать рециркулированный раствор и/или суспензию, содержащую карбонат лития. Предпочтительно, указанный рециркулированный раствор и/или суспензию рециркулируют из установки, находящейся в устройстве ниже по потоку. Наиболее приемлемо, указанный рециркулированный раствор и/или суспензию используют в сочетании со свежим сырьем.

Согласно воплощению изобретения, первый раствор выщелачивания отделяют от твердых веществ после первой стадии выщелачивания, при этом на вторую стадию выщелачивания перемещают только твердые вещества.

Согласно воплощению изобретения, первый раствор выщелачивания отделяют от твердых веществ после первой стадии выщелачивания и возвращают в виде рециркулированного раствора либо на стадию измельчения, либо на первую стадию выщелачивания, либо частично на каждую из них.

Согласно воплощению изобретения, стадию очистки проводят по отношению к раствору, полученному из стадии разделения твердых веществ и жидкости, осуществляемой после второго выщелачивания.

Согласно воплощению изобретения, раствор и/или суспензия, полученные со стадии кристаллизации или с факультативной стадии предварительного концентрирования, предпочтительно осуществляемой в виде стадии выпаривания, также называемой отработанным раствором, извлекают и возвращают на одну или более из предыдущих стадий процесса, включая стадию измельчения, и, возможно, также

возвращают на первую стадию выщелачивания, вторую стадию выщелачивания и/или обратно на стадию кристаллизации.

Поскольку осадок, который, возможно, образуется уже на стадии предварительного концентрирования, скорее всего, будет образован из карбоната лития или по меньшей мере содержать карбонат лития, такая содержащая осадок суспензия будет весьма пригодной для рециркуляции на указанные стадии.

Факультативно, отработанный раствор, полученный на стадии кристаллизации, предварительно обрабатывают перед возвращением его на предыдущие стадии процесса, например, путем карбонизации, с использованием CO_2 для образования карбонатного осадка.

При выполнении первого, факультативного разделения твердых веществ и жидкости между стадиями выщелачивания можно выделить раствор, используемый на первой стадии выщелачивания, содержащий любой избыток химиката для выщелачивания, то есть карбоната щелочного металла, и рециркулировать его.

Краткое описание чертежей

В дальнейшем изобретение будет описано более подробно с помощью предпочтительных воплощений со ссылкой на фиг.1, 2, 3, 4, 5 и 6, на которых показаны общие блок-схемы и устройства, включающие определенные воплощения установок согласно изобретению.

Подробное описание изобретения

Воплощение изобретения, схематически представленное на фиг.1, представляет собой устройство для извлечения гидроксида лития из свежего сырья в сочетании с рециркулированным раствором и/или суспензией, содержащей литий, причем устройство этого конкретного воплощения включает установку 1 измельчения для измельчения сырья в присутствии воды и карбоната щелочного металла, выщелачивание полученной суспензии, возможно объединенной с рециркулированной суспензией или раствором, в первой установке 2 выщелачивания с последующим выщелачиванием во второй установке 3 выщелачивания в присутствии воды и гидроксида щелочноземельного металла, после чего полученную суспензию разделяют в установке 31 разделения твердых веществ и жидкости на твердые вещества, которые могут быть выброшены, и раствор, содержащий гидроксид лития, при этом раствор может быть перемещен в установку 4 кристаллизации для получения гидроксида лития высокой чистоты. В воплощении согласно фиг.1 устройство также включает линии 421, 422 рециркуляции для перемещения раствора

и/или суспензии из установки 4 кристаллизации в одну или более установки выше по потоку, которые в данном варианте включают установку 1 измельчения и, возможно, первую установку 2 выщелачивания. Однако также имеются и другие возможности рециркуляции, как показано на фиг.2-6, а также в пунктах формулы изобретения.

Другие воплощения изобретения проиллюстрированы на фиг.2-6. Эти конкретные воплощения более подробно описаны ниже.

Пунктирные линии на чертежах указывают на то, что установки внутри этих пунктирных линий могут быть объединены в определенных воплощениях изобретения.

В данном изобретении сырье, содержащее литий, обычно выбирают из свежего сырья, включающего минеральное сырье, содержащее литий, или сырье, содержащее карбонат лития, или смесь этих видов сырья, в сочетании с рециркулированным раствором и/или суспензией, содержащими литий.

Предпочтительно, минеральное сырье выбирают из сподумена, петалита, лепидолита, слюд или глин или их смесей. Это минеральное сырье предпочтительно представляет собой литийсодержащий минерал в прокаленной форме, более предпочтительно полученный путем термической обработки сырья, наиболее подходящим образом с использованием температуры 900-1200°C, в частности температуры 1000-1100°C.

Особенно предпочтительным минералом является сподумен, обеспечивающий получение бета-сподумена на стадии прокаливания.

В предпочтительном воплощении указанное минеральное сырье используют в комбинации с суспензией, содержащей указанный карбонат лития, предпочтительно рециркулированной с последующей стадии способа.

Таким образом, изобретение относится к устройству извлечения гидроксида лития из свежего сырья, включающего минеральное сырье, содержащее литий, или сырье, содержащее карбонат лития, или смесь этих видов сырья, в сочетании с рециркулированным раствором и/или суспензией. Это устройство включает

- установку 1 измельчения для измельчения сырья в присутствии воды и карбоната щелочного металла с целью образования первой суспензии, содержащей литий,
- первую установку 2 выщелачивания для выщелачивания указанной первой суспензии, содержащей литий, возможно в сочетании с рециркулированной суспензией или раствором, при повышенной температуре, с целью образования второй суспензии, содержащей карбонат лития,

- вторую установку 3 выщелачивания для выщелачивания указанной второй суспензии, содержащей карбонат лития или его часть, в присутствии воды и гидроксида щелочноземельного металла с целью образования третьей суспензии, содержащей гидроксид лития,
- установку 31 разделения твердых веществ и жидкости для разделения указанной третьей суспензии, содержащей гидроксид лития, на твердые вещества, которые могут быть утилизированы, и раствор, содержащий гидроксид лития,
- установку 4 кристаллизации для извлечения моногидрата гидроксида лития из раствора, содержащего гидроксид лития,
 - которая дополнительно содержит одну или более линий 403, 414, 421, 422 рециркуляции для перемещения раствора и/или суспензии из установки 4 кристаллизации в одну или более установок выше по потоку, включая установку 1 измельчения и, возможно, первую установку 2 выщелачивания.

В воплощении изобретения устройство дополнительно содержит установку прокаливания для термической обработки сырья, предназначенного для перемещения в установку 1 измельчения.

Установка 1 измельчения предпочтительно содержит вход 101 сырья для подачи сырья, содержащего литий, в установку 1.

Первая установка 2 выщелачивания предпочтительно представляет собой автоклав.

В воплощении изобретения первая установка 2 выщелачивания соединена с установкой 1 измельчения через линию 102 суспензии.

Как установка 1 измельчения, так и первая установка 2 выщелачивания могут включать отдельные входы для транспортировки рециркулированного раствора, например, от линий 211 и 421 рециркуляции к установке 1 измельчения и от линий 212 и 422 рециркуляции к первой установке 2 выщелачивания.

В одном воплощении установка 21 разделения твердых веществ и жидкости расположена между первой установкой 2 выщелачивания и второй установкой 3 выщелачивания.

Предпочтительно, линия 211, 212 рециркуляции ведет от первой установки 2 выщелачивания или от жидкостной секции установки 21 разделения твердых веществ и жидкости к установке выше по потоку от указанной первой установки 2 выщелачивания. Более предпочтительно, указанная линия рециркуляции ведет от первой установки 2 выщелачивания или от жидкостной секции установки 21 разделения твердых веществ и

жидкости, либо как линия 211 к установке 1 измельчения, либо как линия 212 к первой установке 2 выщелачивания, либо как отдельные линии 211 и 212 к каждой из них.

В одном воплощении изобретения вторая установка 3 выщелачивания представляет собой емкостный реактор, предпочтительно емкостный реактор с перемешиванием.

Предпочтительно, вторая установка 3 выщелачивания включает вход 303 для гидроксида щелочноземельного металла или его водной суспензии.

Факультативно, вторая установка 3 выщелачивания может быть соединена с установкой 30 суспензии для смешивания гидроксида щелочноземельного металла с получением водной суспензии перед ее перемещением через вход 303 во вторую установку 3 выщелачивания.

Кроме того, вторая установка 3 выщелачивания обычно соединена с первой установкой 2 выщелачивания или с находящейся ниже по потоку установкой 21 разделения твердых веществ и жидкости через линию 203 суспензии.

Как правило, раствор или суспензия, полученные из жидкостной секции установки 31 разделения твердых веществ и жидкости, транспортируют через линию 304 суспензии в установку 4 кристаллизации (см., например, фиг.3).

В воплощении изобретения (см. фиг.4-6) установка 32 очистки расположена между установкой 31 разделения твердых веществ и жидкости и установкой 4 кристаллизации. Таким образом, эту возможную установку 32 очистки используют при очистке раствора, отделенного от третьей суспензии. Возможная установка 32 очистки предпочтительно включает одну или более из ионообменных установок и установок мембранного разделения, более предпочтительно, по меньшей мере одну или более ионообменных установок, наиболее предпочтительно катионообменных установок, в частности, содержащих селективную катионообменную смолу. Таким образом, одной из возможностей является использование последовательности из двух или более ионообменных установок, а также, возможно, последовательности из двух или более установок 33 регенерации.

В предпочтительном воплощении (см. фиг.5), где установка 32 очистки представляет собой ионообменную установку, она соединена с установкой 33 регенерации для регенерации очистительной смолы. Эта регенерированная смола затем может быть подана через линию 332 рециркуляции обратно в ионообменную установку 32. Однако эти стадии очистки и регенерации также могут быть выполнены в одной установке 32 (см. пунктирную линию вокруг установок 32 и 33 на фиг.5).

Такая регенерация не требуется, если установка 32 очистки представляет собой установку мембранного разделения. Однако в случае использования установки

мембранного разделения эта установка обеспечивает два потока, один из которых представляет собой очищенный раствор, который может быть перемещен непосредственно в установку 4 кристаллизации, а другой - поток рециркуляции, который пригоден для перемещения во вторую установку 3 выщелачивания, например, через линию 323 рециркуляции (см. фиг.6).

В другом воплощении изобретения (см. фиг.6) устройство согласно изобретению может включать как ионообменную установку 32a, так и установку 32b мембранного разделения, и, таким образом, также установку 33 регенерации. Благодаря наличию установки 32b мембранного разделения может быть обеспечен поток рециркуляции, где поток рециркуляции перемещают через линию 323 во вторую установку 3 выщелачивания.

В указанном воплощении особенно предпочтительно размещение ионообменной установки 32a ниже по потоку от установки 32b мембранного разделения.

В воплощении изобретения устройство включает две или более установки 4 кристаллизации, предпочтительно расположенных последовательно.

Возможно, установке (установкам) 4 кристаллизации может предшествовать отдельная установка предварительного концентрирования, предпочтительно в виде испарительной установки, предназначенной для обеспечения кристаллизационного сырья, имеющего оптимизированную концентрацию.

Как правило, устройство содержит установку 41 разделения твердых веществ и жидкости, соединенный с установкой 4 кристаллизации для отделения кристаллов, полученных в установке 4 кристаллизации, от отработанной суспензии.

Кроме того, как указано выше, одна или более линий 403, 414, 421, 422 рециркуляции расположены между установкой 4 кристаллизации и/или жидкостной секцией установки 41 разделения твердых веществ и жидкости и установкой, находящейся выше по потоку.

Эти линии рециркуляции могут включать линию 403 рециркуляции, расположенную между установкой 4 кристаллизации или жидкостной секцией установки 41 разделения твердых веществ и жидкости и второй установкой 3 выщелачивания, линию рециркуляции 414, расположенную между установкой 4 кристаллизации или жидкостной секцией установки 41 разделения твердых веществ и жидкости и входом установки 4 кристаллизации 4, линию 421 рециркуляции, расположенную между установкой 4 кристаллизации или жидкостной секцией установки 41 разделения твердых веществ и жидкости и установкой 1 измельчения, и линию 422 рециркуляции, расположенную

между установкой 4 кристаллизации или жидкостной секцией установки 41 разделения твердых веществ и жидкости и установкой 2 выщелачивания.

Линия 403 рециркуляции предназначена, среди прочего, для перемещения растворимого алюминия обратно во вторую установку 3 выщелачивания, после чего он будет образовывать твердые соединения, которые могут быть выброшены. Линия 414 рециркуляции, в свою очередь, предназначена для обеспечения средств повторного использования в кристаллизации, как можно быстрее, раствора и/или суспензии, отделенной от кристаллов, полученных в установке 4 кристаллизации, то есть кристаллизационного маточного раствора, который представляет собой насыщенный раствор, содержащий гидроксид лития.

Предпочтительные альтернативы, однако, включают линии 421 и 422 рециркуляции, из которых линия 421 рециркуляции является особенно предпочтительной. Эти линии предназначены для рециркуляции и, таким образом, использования гидроксида лития, который попадает в маточный раствор в установке 4 кристаллизации, а также предотвращают накопление других солей в установке 4 кристаллизации.

В воплощении изобретения устройство содержит установку 42 осаждения лития, соединенную с установкой 4 кристаллизации или установкой 41 разделения твердого вещества и жидкости через линию 423.

Одним из преимуществ этой установки 42 осаждения является то, что она обеспечивает средства для повторного использования раствора, извлеченного из установки 4 кристаллизации, который представляет собой концентрированный раствор сильного основания, содержащий заметную концентрацию гидроксид-ионов. Такая концентрация гидроксид-ионов обусловлена тем, что кристаллизация гидроксида лития может быть достигнута только из насыщенного раствора гидроксида лития, который обычно составляет $>12\%$ в растворах, в зависимости от выбранной температуры.

С другой стороны, установки 2, 3 выщелачивания содержат среды с более низкой щелочностью, причем в первой установке 2 выщелачивания образуется среда карбоната натрия, а во второй установке 3 выщелачивания образуется среда с более низкой концентрацией раствора гидроксида лития; обычно примерно 2-3,5%. Следовательно, следует избегать больших количеств сильного основания в установках 2, 3 выщелачивания.

Как следствие, необходима нейтрализация большей части гидроксид-ионов. Карбонизация обеспечивает подходящую нейтрализацию гидроксид-ионов, как описано ниже со ссылкой на реакционную формулу (4).

Предпочтительно, установка 42 осаждения лития включает загрузочный вход 424 для подачи диоксида углерода и, возможно, карбоната щелочного металла в установку 42.

Реакцию осаждения предпочтительно не проводят полностью, в результате чего суспензия, рециркулированная через линии 421a и/или 422a рециркуляции, содержит как карбонат лития, так и гидроксид лития. Преимущество использования такой суспензии, содержащей как карбонат лития, так и гидроксид лития, было объяснено выше. Например, нет необходимости проводить полную конверсию гидроксида в карбонат в установке 42 осаждения, поскольку некоторая карбонизация будет происходить также в установке 1 измельчения или в первой установке 2 выщелачивания.

Согласно одному воплощению, линии 421 и/или 422 рециркуляции могут быть соединены с этой установкой 42 осаждения, вместо того, чтобы быть соединенными непосредственно с установкой 4 кристаллизации или жидкостной секцией установки 41 разделения твердых веществ и жидкости, в виде линий 421a и/или 422a рециркуляции.

Согласно другому воплощению, предусмотрены отдельные линии 421 и 421a, а также отдельные линии 422 и 422a, и нет необходимости объединять эти рециркулированные суспензии и/или растворы перед их подачей в установку 1 измельчения или первую установку 2 выщелачивания, соответственно.

Особенно предпочтительно проводить линию 421 рециркуляции мимо установки 42 осаждения, поскольку карбонизация будет происходить также в установке 1 измельчения, к которой ведет линия 421 рециркуляции.

Поскольку раствор гидроксида лития представляет собой концентрированный раствор сильного основания, он обеспечивает весьма подходящий раствор для использования в регулировании pH в первой установке 2 выщелачивания, а данное регулирование необходимо для поддержания подходящих условий выщелачивания. Когда этот раствор приводят в контакт с растворами карбоната натрия, например, на стадии измельчения, некоторые умеренно растворимые карбонаты лития одновременно выпадают в осадок, как описано ниже, ссылаясь на уравнение реакции (3). Эта реакция обеспечивает карбонат лития для дальнейшего извлечения гидроксида лития и гидроксид натрия для регулирования pH.

Таким образом, одной из специфических характеристик изобретения является то, что оно обеспечивает средства для подачи карбоната лития уже в линии 102, ведущей к первой установке 2 выщелачивания, вместо образования карбоната лития только в первой установке 2 выщелачивания.

В воплощении изобретения устройство включает 43 очистки, соединенные с установкой 4 кристаллизации и/или с установкой 41 разделения твердых веществ и

жидкости, где могут быть очищены твердые вещества, полученные на стадии кристаллизации.

Предпочтительно, установка 43 очистки включает загрузочный вход 431 для подачи промывочного раствора в установку 43 очистки.

В одном из воплощений устройство включает установку 44 разделения твердых веществ и жидкости, соединенную с установкой 43 очистки и находящуюся от нее ниже по потоку, для отделения очищенных кристаллов моногидрата гидроксида лития от отработанного промывочного раствора.

Предпочтительно, установка 43 очистки или установка 44 разделения твердых веществ и жидкости, соединенная с установкой 43 очистки и находящаяся от нее ниже по потоку, соединена через линию 432 рециркуляции с установкой 32 очистки выше по потоку или с установкой 33 регенерации.

Более предпочтительно, установка 44 разделения твердых веществ и жидкости, соединенная с установкой 43 очистки и находящаяся от нее ниже по потоку, соединена через линию 444 рециркуляции с установкой 4 кристаллизации.

Еще более предпочтительно, установка 44 разделения твердых веществ и жидкости, соединенная с установкой 43 очистки и находящаяся от нее ниже по потоку, соединена через линию 445 рециркуляции с установкой 43 очистки.

В другом случае устройство согласно изобретению включает комбинированную установку 41, 43, 44 очистки для очистки кристаллов, полученных в установке 4 кристаллизации, от отработанного раствора и отделения очищенных кристаллов от отработанного промывочного раствора.

В этой альтернативе линия 414 рециркуляции соединяет комбинированную установку 41, 43, 44 с установкой кристаллизации. Аналогично, загрузочный вход 431 соединен с комбинированной установкой 41, 43, 44 очистки. Кроме того, линия 432 рециркуляции может соединять комбинированную установку 41, 43, 44 очистки с установкой 32 выше по потоку или с отдельной установкой 33 регенерации, а линия 444 рециркуляции может соединять комбинированную установку 41, 43, 44 очистки с установкой 4 кристаллизации. Наконец, линия 445 рециркуляции может соединять секцию твердых веществ комбинированной установки 41, 43, 44 очистки с жидкой секцией той же комбинированной установки 41, 43, 44.

В воплощении изобретения устройство включает сушильную установку 45, соединенную с установкой 4 кристаллизации или соединенную с секцией твердых веществ установки 41, 44 разделения твердых веществ и жидкости ниже по потоку от

установки 4 кристаллизации, в которой могут быть высушены полученные кристаллы моногидрата гидроксида лития.

Предпочтительно, сушильная установка 45 включает выход 451 продукта, через который может быть извлечен конечный продукт батарейного класса.

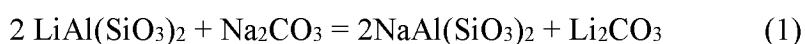
Изобретение также включает способ извлечения гидроксида лития из свежего сырья, включающего минеральное сырье, содержащее литий, или сырье, содержащее карбонат лития, или их смесь, в сочетании с рециркулированным раствором и/или суспензией, содержащей литий.

Способ согласно изобретению включает (со ссылкой на номера позиций, используемые для устройства) измельчение 1 сырья, содержащего литий, в присутствии воды и карбоната щелочного металла для извлечения лития из сырья и получения первой суспензии, содержащей литий.

Карбонат щелочного металла предпочтительно выбирают из карбоната натрия и калия, причем наиболее подходящим является по меньшей мере частично состоящий из карбоната натрия. Как правило, карбонат щелочного металла присутствует в избытке.

После измельчения первую суспензию, содержащую литий, возможно в сочетании с рециркулированной суспензией или раствором, подвергают первому выщелачиванию 2 при повышенной температуре для получения второй суспензии, содержащей карбонат лития.

Наличие карбоната щелочного металла и условия процесса приводят к образованию карбоната лития и анальцимовых твердых веществ, что может быть представлено в случае сподумена и карбоната натрия следующим уравнением (1).



Первое выщелачивание 2 первой суспензии, содержащей литий, обычно выполняют в подходящем автоклаве или серии автоклавов.

В воплощении изобретения первую стадию выщелачивания проводят при температуре от 160 до 250°C, предпочтительно при температуре от 200 до 220°C. Аналогичным образом, первую стадию выщелачивания предпочтительно проводят при давлении от 10 до 30 бар (от 1 до 3 МПа), предпочтительно от 15 до 25 бар (от 1,5 до 2,5 МПа). Подходящие условия для этой стадии обычно обеспечивают с использованием пара высокого давления.

Предпочтительно, по меньшей мере часть воды и карбоната щелочных металлов, переносимых на стадию измельчения, получают из рециркулированного водного раствора, содержащего указанный карбонат щелочного металла и, возможно, содержащего карбонат лития.

Может быть проведена возможная стадия 21 разделения твердых веществ и жидкости, на которой раствор может быть отделен от твердых веществ после первой стадии 2 выщелачивания, и твердые вещества перемещены на вторую стадию 3 выщелачивания.

В одном воплощении раствор, отделенный от твердых веществ на возможной стадии 21 разделения, возвращают на одну или более из предыдущих стадий в виде рециркулированного раствора.

Предпочтительно, раствор возвращают либо на стадию измельчения, либо на первую стадию выщелачивания, либо частично на каждую из них. Более предпочтительно, раствор возвращают на стадию измельчения.

На второй стадии 3 выщелачивания литийсодержащую фазу (здесь обычно твердые вещества или всю вторую суспензию) подвергают второму выщелачиванию 3 с использованием гидроксидного реагента, то есть гидроксида щелочноземельного металла, предпочтительно в виде водного раствора гидроксидного реагента, с целью образования третьей суспензии, содержащей гидроксид лития. После этого отделение твердых веществ от раствора осуществляют путем разделения 31 твердых веществ и жидкости. Это разделение 31 приводит к образованию твердой фракции, которая может быть выброшена, и раствора, содержащего гидроксид лития.

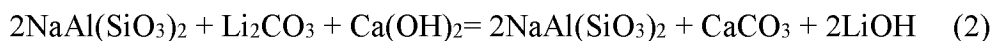
Гидроксид щелочноземельного металла, используемый на второй стадии 3 выщелачивания, предпочтительно выбирают из гидроксида кальция и бария, более предпочтительно он представляет собой гидроксид кальция, возможно полученный реакцией оксида кальция (CaO) в водном растворе.

В воплощении изобретения гидроксид щелочноземельного металла, используемый на второй стадии 3 выщелачивания, смешивают с водой или водным раствором перед добавлением на вторую стадию 3 выщелачивания. Гидроксидный реагент может, например, быть получен из отдельной стадии 30 суспендирования.

Предпочтительно, по меньшей мере часть раствора, отделенного от твердых веществ на стадии 31 разделения, содержащего, среди прочего, литий и натрий, добавляют на указанную вторую стадию выщелачивания в виде рециркулированного раствора, предпочтительно смешанного со свежим гидроксидом щелочноземельного металла перед добавлением на второй стадии выщелачивания, более предпочтительно смешанного со свежим гидроксидом щелочноземельного металла на отдельной стадии 30 суспендирования.

Вторую стадию 3 выщелачивания обычно проводят при температуре 10-100°C, предпочтительно 20-60°C и наиболее приемлемо при 20-40°C. Как правило, вторую стадию 3 выщелачивания проводят при атмосферном давлении.

Наличие гидроксида щелочноземельного металла и условия процесса приводят к образованию гидроксида лития, что может быть представлено в случае анальцима, карбоната лития и гидроксида кальция следующим уравнением (2).



На этой второй стадии 3 выщелачивания в указанных условиях реагирует весь карбонат лития. Он включает карбонат лития, образующийся на первой стадии 2 выщелачивания, в реакции (1), то есть в условиях высокого давления, и карбонат лития, осажденный в описанных ниже реакциях (3) и (4), а также карбонат лития, добавленный в качестве свежего сырья.

После выполнения двух стадий выщелачивания 2, 3 полученную третью суспензию, содержащую гидроксид лития, разделяют 31 на твердую фазу и раствор. Раствор содержит по меньшей мере основную часть полученного гидроксида лития, таким образом, твердая фаза может быть отброшена. Разделение 31 может быть выполнено любым подходящим методом разделения твердых и жидких веществ. Например, третья суспензия может быть направлена в сгуститель, откуда перелив может быть направлен непосредственно на очистку, а нижний слив может быть дополнительно отфильтрован с целью извлечения всего гидроксида лития, присутствующего в растворе, и отделения его от твердых примесей, либо можно использовать метод простой фильтрации. Как правило, все разделения твердых веществ и жидкости, описанные в данном описании, требуют подачи промывной воды для промывки твердых веществ (как показано на фиг.3-6). Одной из причин этой возможной стадии промывки твердых веществ является вытеснение дополнительной части раствора, сопровождающего твердые вещества в виде влаги. После промывки отработанную промывную воду обычно возвращают на предшествующую стадию способа в качестве рециркуляционного раствора. Если рециркулируют использованную промывную воду, эта стадия промывки также обеспечивает дополнительную выгоду от выделения полезных реагентов.

Твердые вещества, полученные в результате разделения третьей суспензии на твердые вещества и раствор, обычно состоят из нежелательных остатков, которые могут быть выброшены, например, в виде «хвостов».

Согласно воплощению изобретения, третью суспензию, отделенную от второй стадии 3 выщелачивания, очищают 32 перед ее перемещением на стадию кристаллизации. Эта необязательная стадия очистки предпочтительно основана на очистке растворенных

ионов и компонентов и более предпочтительно включает стадии ионообмена или мембранного разделения или и то, и другое, наиболее подходящим образом с использованием катионообменной смолы, в частности селективной катионообменной смолы.

Обычно очистку ионным обменом осуществляют с использованием катионообменной смолы, в которой катионообменной группой является, например, иминодиуксусная кислота (ИДУК, IDA) или аминофосфоновая кислота (АФК, АРА).

Селективные катионообменные смолы обычно имеют хелатирующую функциональную группу, присоединенную к смоляной матрице. Эти хелатирующие функциональные группы обычно имеют гораздо более высокую селективность по отношению к многовалентным катионам металлов, таким как тяжелые и щелочноземельные катионы металлов, по сравнению с одновалентными катионами щелочных металлов (Li, Na, K). Подходящими функциональными возможностями смолы являются, например, вышеупомянутые иминодиацетат и аминофосфонат. Эти хелатирующие смолы могут быть использованы для очистки типичных катионных примесей, таких как ионы кальция (Ca^{2+}) из растворов гидроксида лития.

В одном из воплощений стадию очистки раствора, полученного из третьей суспензии, осуществляют по меньшей мере частично с использованием смолы, которая была регенерирована на отдельной стадии регенерации.

Предпочтительно, стадию регенерации осуществляют с использованием рециркулированного раствора с последующей стадии процесса, более предпочтительно представляющего собой отделенный раствор, полученный во время кристаллизации, возможно в очищенной форме.

В предпочтительном воплощении эту регенерацию осуществляют с использованием по меньшей мере кислотного раствора для элюирования металлов, предпочтительно представляющего собой соляную кислоту (HCl), и щелочного раствора для нейтрализации, предпочтительно представляющего собой раствор гидроксида натрия (NaOH) или щелочной раствор гидроксида лития, более предпочтительно рециркулированный раствор, содержащий гидроксид лития. Кроме того, на стадию регенерации может быть подана вода. Регенерированную смолу можно подавать обратно в ионный обмен.

Однако эти стадии очистки и регенерации также можно объединить и проводить в одной и той же установке очистки.

Согласно другому варианту, стадия очистки может быть выполнена в установке 32, которая включает последовательность из двух или более ионообменных установок.

Аналогичным образом может быть использована последовательность из двух или более установок 33 регенерации.

Мембранное разделение может быть осуществлено с использованием полупроницаемой мембраны, которая отделяет ионные или другие растворенные соединения из водных растворов. Точнее, мембранное разделение может быть использовано для фракционирования растворенных ионов и соединений по их размеру (в зависимости от размера пор мембранного материала) и/или по их заряду (в зависимости от поверхностного заряда мембранного материала). Положительный поверхностный заряд отталкивает катионы (с более сильным отталкивающим действием для многовалентных катионов) и притягивает анионы, и наоборот. Эти явления позволяют отделять, например, многовалентные катионы металлов, комплексные молекулы (такие как комплексы гидроксида алюминия), полимерные молекулы (такие как растворенный диоксид кремния) и более крупные анионы (например, сульфатные и карбонатные ионы) от растворов гидроксида лития. При мембранном разделении регенерация не требуется.

Поскольку гидроксид лития является сильной щелочью, имеющей высокую концентрацию гидроксид-ионов, металлы, которые сильно комплексуются гидроксид-ионами (такие как ионы алюминия, Al^{3+}), не могут быть отделены вышеупомянутыми селективными катионообменными смолами. Поэтому эти ионы отделяют с помощью описанных в данном описании рециркуляций.

Селективный катионный обмен предпочтительно используют для полировочного (полного) удаления многовалентных катионов металлов, которые образуют слаборастворимые гидроксидные соединения (обычно гидроксид кальция). Эти металлы (или катионы металлов) должны быть удалены, или по меньшей мере их концентрации должны быть уменьшены до очень низких уровней в растворе, подлежащем кристаллизации, чтобы предотвратить загрязнение ими кристаллизованного продукта моногидрата гидроксида лития. Удаление этих металлов не так эффективно с мембранами и, таким образом, предпочтительно его осуществляют путем ионного обмена, особенно с селективной катионообменной смолой.

В случае если мембранное разделение осуществляют либо отдельно, либо в сочетании с ионным обменом, из мембранного разделения получают рециркулирующий поток, который пригоден для переноса на вторую стадию 3 выщелачивания.

При мембранном разделении оставшиеся ионы и соединения в конечном итоге попадают в концентрированную фракцию, обычно называемую «ретентатом», которая может быть возвращена на вторую стадию выщелачивания в виде рециркулированной фракции, как описано выше. Другой полученной фракцией является прошедшая жидкая

фракция, то есть «пермеат» (фильтрат), которую подают на кристаллизацию, возможно через ионообменную очистку, если эти очистки объединены.

Фракция, в которую каждый ион и соединение попадают при мембранном разделении, зависит от их характеристик: например, их заряда и размера. Это целевое регулирование удерживания может быть выполнено на основе выбора желаемого типа мембраны на основе поверхностного заряда и/или размера пор.

В отношении заряда, целевыми удерживаемыми частицами обычно являются многовалентные катионы металлов, например ионы кальция (Ca^{2+}), ионы магния (Mg^{2+}), в противоположность проходящим через мембрану (или с удерживанием от нуля до отрицательной величины) одновалентным катионам щелочных металлов, таким как ионы лития (Li^+) или ионы натрия (Na^+).

В отношении размера, удерживаемые частицы, как правило, представляют собой более крупные соединения, например полимерные молекулы (такие как растворенный диоксид кремния), комплексные ионы (такие как комплексы гидроксида алюминия) и самые крупные типы анионов (такие как карбонат, CO_3^{2-} и сульфат, SO_4^{2-}), тогда как самые маленькие типы анионов (такие как гидроксид, OH^-) проходят через мембрану (или имеют удерживание от нуля до отрицательной величины).

Исходя из вышеуказанного, особенно предпочтительно сочетать мембранное разделение с ионным обменом, наиболее приемлемо путем проведения сначала мембранного разделения, а затем ионного обмена для полировочного (полного) удаления многовалентных катионов металлов.

На заключительных этапах способа кристаллы моногидрата гидроксида лития извлекают путем кристаллизации 4 из литийсодержащего раствора, который факультативно был очищен. Кристаллизацию обычно выполняют путем нагревания раствора, содержащего литий, до температуры, примерно равной температуре кипения раствора, для испарения жидкости или путем перекристаллизации моногидрата из подходящего растворителя.

Факультативно, до стадии кристаллизации можно проводить предварительное концентрирование, предпочтительно в виде испарения.

В воплощении изобретения используют две или более установки кристаллизации, предпочтительно расположенные последовательно.

Способ согласно изобретению позволяет получать чистый моногидрат гидроксида лития с отличным выходом и чистотой в непрерывном и простом способе, обычно обеспечивающем получение кристаллов моногидрата гидроксида лития батарейного класса, имеющих чистоту гидроксида лития 56,5% или выше.

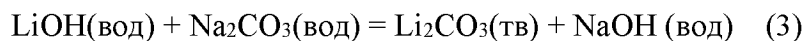
В другом воплощении очищенный раствор, содержащий гидроксид лития, смешивают с одним или более растворами, рециркулированными с последующих стадий способа, перед перемещением на стадию 4 кристаллизации, либо эти растворы можно подавать на кристаллизацию 4 по отдельности.

Предпочтительно, за стадией 4 кристаллизации следует стадия 41 разделения твердых веществ и жидкости.

Отработанный раствор, полученный при кристаллизации 4 моногидрата гидроксида лития, может быть извлечен и рециркулирован на одну или более из предыдущих стадий процесса, включая стадию 1 измельчения, и, возможно, также первую стадию выщелачивания, вторую стадию 3 выщелачивания и/или обратно на стадию 4 кристаллизации.

Особенно предпочтительно рециркулировать по меньшей мере часть раствора, отделенного от стадии кристаллизации до по меньшей мере стадии 1 и первой стадии 2 выщелачивания.

Раствор, отделенный от стадии кристаллизации, представляет собой насыщенный раствор, который содержит заметную концентрацию гидроксида лития, который должен быть извлечен. Кроме того, он представляет собой концентрированный раствор сильного основания. Следовательно, он обеспечивает очень подходящий раствор для использования при регулировании pH в первой установке 2 выщелачивания. Ввиду потоков рециркуляции, перемещаемых на стадию 1 измельчения и первую стадию 2 выщелачивания, основным из которых является поток, перемещаемый на стадию измельчения через линию 211 рециркуляции, это регулирование pH является необходимым. Когда этот раствор гидроксида лития приводят в контакт с растворами карбоната натрия, например, на стадии измельчения, некоторые умеренно растворимые карбонаты лития одновременно выпадают в осадок, как представлено в следующем уравнении (3):



Эта реакция обеспечивает получение карбоната лития для дополнительного извлечения гидроксида лития и гидроксид натрия для регулирования pH.

Кроме того, некоторые примеси в кристаллизационном растворе (например, алюминий и кремний) имеют растворимость, которая увеличивается с увеличением щелочности (например, вызванной увеличением концентрации гидроксида лития), в результате чего эти щелочерастворимые примеси могут быть удалены путем возвращения их в раствор на стадию более низкой щелочности, такую как стадия измельчения или первого выщелачивания. В указанной среде с более низкой щелочностью эти примеси

образуют слаборастворимые соединения (например, гидроксид алюминия) и могут быть выброшены вместе с твердыми веществами на стадии 31 разделения. Кроме того, таким образом могут быть извлечены и использованы карбонатные ионы.

В воплощении изобретения часть раствора, отделенного от стадии кристаллизации, возвращают на вторую стадию выщелачивания в виде рециркуляционного раствора.

Преимущество этих возможностей рециркуляции заключается в том, что растворимые примеси, оставшиеся в жидкостях после кристаллизации (основными примесями являются ионы натрия, калия, алюминия и карбоната, а также растворимый кремний и силикаты), можно циркулировать выше по потоку, где они могут быть удалены. В частности, на стадиях выщелачивания эти примеси образуют слаборастворимые соединения, которые могут быть отброшены в виде твердых веществ после второй стадии выщелачивания. Без упомянутых в данном описании вариантов рециркуляции эти примеси были бы сконцентрированы на стадии кристаллизации и загрязняли бы продукт.

В другом воплощении часть раствора, отделенного от стадии кристаллизации, возвращают на стадию кристаллизации в виде рециркуляционного раствора. В типичном процессе кристаллизации кристаллизационную суспензию поддерживают в непрерывной циркуляции, из которой кристаллы продукта непрерывно отделяют, и преимущество рециркуляции по меньшей мере части оставшегося маточного раствора заключается в том, что она увеличивает выход процесса.

В другом воплощении по меньшей мере часть раствора, отделенного от стадии кристаллизации, переносят на стадию 42 осаждения лития, которую предпочтительно проводят в виде карбонизации, на которой раствор вводят в реакцию либо с диоксидом углерода, либо с карбонатом щелочного металла, либо с ними обоими, предпочтительно по меньшей мере с диоксидом углерода, с целью образования суспензии карбоната лития, как показано в следующем уравнении (4)



Эта факультативная стадия 42 осаждения лития имеет преимущество в проведении реакции гидроксида лития, содержащегося в кристаллизационном растворе, в соответствующий карбонат, который очень подходит для возврата в качестве рециркуляционного раствора на стадию 1 измельчения или первую стадию 2 выщелачивания данного способа.

Кристаллизация гидроксида лития может быть достигнута только из насыщенного раствора гидроксида лития, который обычно составляет >12 %, в зависимости от выбранной температуры. Таким образом, раствор, извлеченный из стадии кристаллизации,

обеспечивает концентрированный раствор сильного основания, имеющий заметную концентрацию гидроксид-ионов. С другой стороны, на стадии выщелачивания (первой и второй) используют среды с более низкой щелочностью. Первую стадию выщелачивания проводят в среде карбоната натрия, а вторую стадию выщелачивания проводят с раствором гидроксида лития более низкой концентрации, обычно примерно 2-3,5%. Следовательно, имеется очень мало необходимости в сильном основании на стадиях выщелачивания. Как следствие, необходима нейтрализация большей части гидроксид-ионов, и карбонизация обеспечивает такую подходящую нейтрализацию.

При использовании этой факультативной стадии осаждения раствор, возвращенный со стадии 4 кристаллизации на стадию 1 измельчения, и, возможно, первую стадию 2 выщелачивания, можно проводить через эту стадию осаждения, где, среди прочего, гидроксид лития превращается в карбонат лития. Реакцию, однако, можно оставить незавершенной, в результате чего по меньшей мере следовое количество гидроксида лития все еще будет присутствовать в суспензии карбоната лития, подлежащей рециркуляции. Как упоминалось выше, некоторое превращение гидроксида лития в соответствующий карбонат будет происходить также на стадии измельчения, в результате чего не требуется полная карбонизация на стадии осаждения. Тем не менее, также на этих стадиях полезно некоторое количество карбоната.

Независимо от того, используют ли стадию осаждения или нет, раствор и/или суспензия, возвращенная со стадии кристаллизации на стадию измельчения и, возможно, на первую стадию выщелачивания, таким образом, будут содержать некоторое количество гидроксида лития. Однако этот гидроксид лития обычно превращается в соответствующий умеренно растворимый карбонат на стадии измельчения или первого выщелачивания.

В воплощении изобретения твердые вещества, полученные на стадии кристаллизации, содержащие кристаллы моногидрата гидроксида лития, очищают с использованием промывочного раствора перед извлечением в качестве продукта.

Очищенные кристаллы моногидрата гидроксида лития предпочтительно отделяют от промывочного раствора, сушат и после этого извлекают.

Отработанный промывочный раствор, в свою очередь, предпочтительно отделяют от очищенных кристаллов моногидрата гидроксида лития и возвращают на стадию промывки кристаллов или на стадию регенерации смолы, предназначенной для перемещения на стадию очистки или на стадию кристаллизации, или часть отработанного промывочного раствора возвращают на две или все три из этих стадий в качестве рециркуляционного раствора.

Особенно предпочтительно возвращать по меньшей мере часть этого отработанного промывочного раствора (или кристаллизационного маточного раствора) на стадию регенерации, поскольку раствор является относительно чистым и содержит некристаллизованный гидроксид лития, который следует повторно использовать, особенно на стадии выше по потоку до кристаллизации или на стадии кристаллизации. Таким образом, регенерация 33 является возможной для рециркуляции.

Номера позиций

Номера позиций согласно воплощению изобретения, используемые на фиг.1-6, указаны ниже (некоторые из этих установок и линий являются факультативными):

1 установка измельчения

101 загрузочный вход для подачи свежего сырья в установку 1 измельчения

102 линия суспензии для перемещения первой суспензии из установки 1 измельчения в первую установку 2 выщелачивания

2 первая установка выщелачивания

203 линия суспензии для перемещения второй суспензии из первой установки 2 выщелачивания во вторую установку 3 выщелачивания

21 установка разделения твердых веществ и жидкости

211 линия рециркуляции из установки 21 разделения в установку 1 измельчения

212 линия рециркуляции из установки 21 разделения в первую установку 2 выщелачивания

3 вторая установка выщелачивания

30 установка суспендирования для смешивания гидроксида щелочноземельного металла с получением водной суспензии

303 вход для подачи гидроксида щелочноземельного металла или его водного раствора во вторую установку 3 выщелачивания

304 жидкостная линия для перемещения третьей суспензии из второй установки 3 выщелачивания или из установки 31 разделения либо непосредственно в установку кристаллизации 4, либо в установку 32 очистки, либо в факультативную установку 33 регенерации

31 установка разделения твердых веществ и жидкости

313 линия рециркуляции для перемещения раствора, полученного из установки 31 разделения, во вторую установку 3 выщелачивания или в факультативную установку 30 суспендирования

32 установка очистки ниже по потоку после установки 31 разделения Т/Ж (твердых веществ и жидкости) и выше по потоку от установки 4 кристаллизации

323 линия рециркуляции для перемещения потока рециркуляции из установки 32 очистки во вторую установку 3 выщелачивания

33 установка регенерации

332 линия рециркуляции для перемещения регенерированного потока из установки 33 регенерации в установку 32 очистки

4 установка кристаллизации

403 линия рециркуляции из установки 4 кристаллизации или установки 41 разделения во вторую установку 3 выщелачивания

41 установка разделения твердых веществ и жидкости

414 линия рециркуляции из точки ниже по потоку от установки 4 кристаллизации или из установки 41 разделения обратно в установку 4 кристаллизации

42 установка осаждения лития

421 линия рециркуляции из установки 4 кристаллизации, возможно через установку 41 разделения или установку 42 осаждения, в установку 1 измельчения

421a линия рециркуляции из установки 4 кристаллизации через установку 42 осаждения в установку 1 измельчения

422 линия рециркуляции из установки 4 кристаллизации, возможно через установку 41 разделения или установку 42 осаждения, в первую установку 2 выщелачивания

422a линия рециркуляции из установки 4 кристаллизации через установку 42 осаждения в первую установку 2 выщелачивания

423 линия суспензии для перемещения прореагировавшей суспензии из установки 4 кристаллизации или установки 41 разделения в установку 42 осаждения лития

424 загрузочный вход для подачи диоксида углерода или карбоната щелочного металла в установку 42 осаждения

43 установка очистки или промывки

431 загрузочный вход для подачи промывочного раствора в установку 43 очистки или промывки

432 линия рециркуляции для перемещения отработанного промывочного раствора в установку 32 очистки выше по потоку или в факультативную установку 33 регенерации

44 установка разделения твердых веществ и жидкости

444 линия рециркуляции для перемещения отработанного раствора из установки 43 очистки или установки 44 разделения к установке 4 кристаллизации

445 линия рециркуляции для транспортировки отработанного раствора от установки 43 очистки или установки 44 разделения в установку 43 очистки или промывки
45 сушильная установка

451 выход продукта для кристаллизованного и возможно очищенного и высушенного моногидрата гидроксида лития

Для специалиста в данной области техники очевидно, что по мере развития технологии изобретательский замысел может быть реализован различными способами. Изобретение и его воплощения не ограничены примерами, описанными выше, но могут изменяться в пределах объема охраны, определяемого формулой изобретения.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

Периодический опыт по выщелачиванию и рециркуляции проводили путем добавления твердого карбоната лития в суспензию бета-сподумена и обработки полученной смеси на стадии автоклавного выщелачивания с последующей второй стадией выщелачивания следующим образом:

Партию 700 г прокаленного бета-сподуменового материала с содержанием Li 3,0%, 178 г карбоната натрия и дополнительные 7 г твердого карбоната лития смешивали с водой с образованием суспензии общим объемом 2,8 литра. Суспензию добавляли в автоклав объемом 1 галлон (3,79 л) и обрабатывали в течение двух часов при 220°C. Содержимому автоклава давали остыть, а затем суспензию фильтровали. Порцию 225,93 г осадка выщелачивания под давлением и 25 г оксида кальция суспендировали с 0,63 л деионизированной воды и перемешали с получением суспензии общим объемом 0,75 л. Суспензию обрабатывали в течение 1 часа при температуре окружающей среды и, наконец, твердые вещества и жидкость разделяли фильтрацией, и осадок промывали водой. Анализировали состав как твердых веществ, так и раствора. Твердый остаток содержал 0,16% Li, а раствор имел содержание Li 6,7 г/л. Состав раствора указан ниже в таблице 1.

Извлечение/выход лития в раствор были превосходными, примерно 93%, в результате чего переработка этого раствора на ранней стадии процесса очень выгодна.

На основе этих результатов также ясно, что дальнейшая стадия очистки, например, путем ионного обмена, может быть включена в процедуру, в частности, для удаления примесей металлов, таких как кальций.

Таблица 1. Раствор, предназначенный для кристаллизации продукта $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

	Li	B	Na	Mg	Al	Si	P	S	ICP K	ICP Ca	ICP Mn	ICP Fe	ICP Zn	C
Обра- зец	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л
Рас- твор	6720	<3	175	<2	9	32	<30	<20	52	20	<1	<2	<3	225

ИСП (ICP) – метод индуктивно связанной плазмы

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Устройство для извлечения гидроксида лития из свежего сырья, включающего минеральное сырье, содержащее литий, или сырье, содержащее карбонат лития, или смесь этих видов сырья, объединенного с рециркулированным раствором и/или суспензией, содержащей литий, которое включает

- установку (1) измельчения для измельчения сырья в присутствии воды и карбоната щелочного металла с целью образования первой суспензии, содержащей литий,
- первую установку (2) выщелачивания для выщелачивания указанной первой суспензии, содержащей литий, возможно объединенной с рециркулированным раствором и/или суспензией, при повышенной температуре, с целью образования второй суспензии, содержащей карбонат лития,
- вторую установку (3) выщелачивания для выщелачивания указанной второй суспензии, содержащей карбонат лития, или ее части, в присутствии воды и гидроксида щелочноземельного металла с целью образования третьей суспензии, содержащей гидроксид лития,
- установку (31) разделения твердых веществ и жидкости для разделения указанной третьей суспензии, содержащей гидроксид лития, на твердые вещества, которые могут быть выброшены, и раствор, содержащий гидроксид лития,
- установку (4) кристаллизации для извлечения моногидрата гидроксида лития из раствора, содержащего гидроксид лития,
 - которое дополнительно включает одну или более линий (403, 414, 421, 422) рециркуляции для перемещения раствора и/или суспензии от установки (4) кристаллизации к одной или более установкам выше по потоку, включая установку (1) измельчения и, возможно, первую установку (2) выщелачивания.

2. Устройство по п.1, которое дополнительно включает установку прокаливания для термической обработки минерального сырья, предназначенного для перемещения в качестве по меньшей мере части сырья в установку (1) измельчения.

3. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором первая установка (2) выщелачивания представляет собой автоклав.

4. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором первая установка (2) выщелачивания соединена с установкой (1) измельчения через линию (102) суспензии.

5. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором между первой установкой (2) выщелачивания и второй установкой (3) выщелачивания расположена

установка (21) разделения твердого вещества и жидкости, возможно, с промывочной установкой или промывочной секцией внутри установки (21) разделения, для промывки твердых веществ, отделенных от жидкости в установке (21) разделения.

6. Устройство по любому из п.п.1-5, которое включает линию (211, 212) рециркуляции, ведущую из первой установки (2) выщелачивания или из жидкостной секции установки (21) разделения твердых веществ и жидкости, соединенной с указанной первой установкой (2) выщелачивания, в установку выше по потоку от указанной первой установки (2) выщелачивания.

7. Устройство по любому из п.п.1-5, которое включает линию (211, 212) рециркуляции, ведущую из первой установки (2) выщелачивания или из жидкостной секции установки (21) разделения твердых веществ и жидкости, установленной в соединении с указанной первой установкой (2) выщелачивания, либо в виде линии (211) в установку (1) измельчения, либо в виде линии (212) в первую установку (2) выщелачивания, либо в виде отдельных линий (211) и (212) в каждую из них.

8. Устройство по любому из п.п.1-5, которое включает линию (211) рециркуляции, ведущую из первой установки (2) выщелачивания или из жидкостной секции установки (21) разделения твердых веществ и жидкости, соединенной с указанной первой установкой (2) выщелачивания, в установку (1) измельчения.

9. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором вторая установка (3) выщелачивания представляет собой емкостный реактор, предпочтительно емкостный реактор с перемешиванием.

10. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором вторая установка (3) выщелачивания включает вход (303) для гидроксида щелочноземельного металла или его водной суспензии.

11. Устройство по любому из п.п.1-9, в котором вторая установка (3) выщелачивания соединена с установкой (30) суспендирования для смешивания гидроксида щелочноземельного металла с получением водной суспензии.

12. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором вторая установка (3) выщелачивания соединена с первой установкой (2) выщелачивания или с расположенной ниже по потоку установкой (21) разделения твердых веществ и жидкости через линию (203) суспензии.

13. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором установка (31) разделения твердых и жидких веществ, расположенная ниже по потоку от второй установки (3) выщелачивания, соединена с промывочной установкой или включает промывочную секцию внутри установки (31) разделения, для промывки твердых веществ, отделенных от жидкости в установке (31) разделения.

14. Устройство по любому предшествующему пункту, которое включает установку (32) очистки, соединенную с установкой (31) разделения твердых веществ и жидкости, для очистки раствора, полученного из указанной установки (31) разделения.

15. Устройство по п.14, в котором установка (32) очистки включает одну или более из ионообменных установок и установок мембранного разделения, предпочтительно по меньшей мере одну или более ионообменных установок, более предпочтительно катионообменных установок, в частности, содержащих селективную катионообменную смолу.

16. Устройство по п.14, в котором установка (32) очистки представляет собой ионообменную установку или последовательность из двух или более ионообменных установок и соединена с установкой (33) регенерации или последовательностью из двух или более установок (33) регенерации, для регенерации очистительной смолы, и где линия (332) обычно соединяет между собой установку (32) очистки и установку (33) регенерации, для возврата регенерированной смолы обратно в ионообменную установку.

17. Устройство по п.14, в котором установка (32) очистки представляет собой установку мембранного разделения, которая соединена как с установкой (4) кристаллизации, посредством подачи в установку (4) кристаллизации очищенного раствора, так и со второй установкой (3) выщелачивания через линию (323) рециркуляции, для возврата рециркуляционного потока на стадию выщелачивания.

18. Устройство по п.14, в котором установка (32) очистки представляет собой комбинацию установки мембранного разделения и ионообменной установки, причем установка мембранного разделения имеет выход, который соединен с входом ионообменной установки.

19. Устройство по любому предшествующему пункту, которое включает две или более установки (4) кристаллизации, предпочтительно расположенные последовательно.

20. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором установка (4) кристаллизации или расположенная ниже по потоку установка (32) очистки или расположенная ниже по потоку установка (33) регенерации соединена с установкой (31)

разделения твердых веществ и жидкости, расположенной ниже по потоку от второй установки (3) выщелачивания, через жидкостную линию (304).

21. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором перед установкой (4) кристаллизации находится установка предварительного концентрирования, предпочтительно в виде испарительной установки, предназначенная для обеспечения сырья для кристаллизации, имеющего оптимизированную концентрацию.

22. Устройство по любому предшествующему пункту, которое включает установку (41) разделения твердых веществ и жидкости, соединенную с установкой (4) кристаллизации для отделения кристаллов, полученных в установке (4) кристаллизации, от отработанного раствора.

23. Устройство по любому предшествующему пункту, которое включает линию (403) рециркуляции, расположенную между установкой (4) кристаллизации и/или жидкостной секцией установки (41) разделения твердого вещества и жидкости, соединенной с установкой (4) кристаллизации, и второй установкой (3) выщелачивания.

24. Устройство по любому предшествующему пункту, которое включает одну или более линий (421, 422) рециркуляции, расположенных между установкой (4) кристаллизации и/или жидкостной секцией установки (41) разделения твердых веществ и жидкости, соединенной с установкой (4) кристаллизации, и одной или более из установки (1) измельчения и первой установки (2) выщелачивания.

25. Устройство по любому предшествующему пункту, которое содержит установку (42) осаждения лития, соединенную с установкой (4) кристаллизации или установкой (41) разделения твердого вещества и жидкости через линию (423).

26. Устройство по п.25, в котором установка (42) осаждения лития включает загрузочный вход (424) для подачи диоксида углерода или карбоната щелочного металла или их смеси в установку (42).

27. Устройство по п.24, в котором одна или более линий (421, 422) рециркуляции расположены между установкой (42) осаждения лития, соединенной с установкой (4) кристаллизации или установкой (41) разделения твердых веществ и жидкости, и одной или более из установки (1) измельчения и первой установки (2) выщелачивания, посредством чего суспензию, полученную в установке (42) осаждения лития, рециркулируют в одну или обе из указанных установок (1, 2).

28. Устройство по любому из п.п.22-23, в котором жидкостная секция установки (41) разделения твердого вещества и жидкости соединена с установкой (4) кристаллизации, возможно через подачу на кристаллизацию, через линию (414) рециркуляции, для рециркуляции части отработанного раствора, отделенного от стадии кристаллизации, обратно в установку (4) кристаллизации.

29. Устройство по любому предшествующему пункту, которое включает установку (43) очистки продукта, соединенную с установкой (4) кристаллизации и/или с установкой (41) разделения твердого вещества и жидкости, соединенной с установкой (4) кристаллизации, при этом могут быть очищены твердые вещества, полученные на стадии кристаллизации.

30. Устройство по п.29, в котором установка (43) очистки продукта включает загрузочный вход (431) для подачи промывочного раствора в установку (43) очистки продукта, предпочтительно соединенную с линией рециркуляции, такой как линия (445) рециркуляции.

31. Устройство по п.29 или 30, которое включает установку (44) разделения твердых веществ и жидкости, соединенную с установкой (43) очистки продукта и находящуюся от нее ниже по потоку, для отделения очищенных кристаллов моногидрата гидроксида лития от отработанного промывочного раствора.

32. Устройство по любому из п.п.29-31, в котором установка (43) очистки продукта или установка (44) разделения твердых веществ и жидкости, соединенная с установкой (43) очистки продукта и находящаяся от нее ниже по потоку, соединена через линию (432) рециркуляции с установкой (32) очистки, находящейся выше по потоку, или с возможной установкой (33) регенерации, соединенной с указанной установкой (32) очистки, находящейся выше по потоку.

33. Устройство по любому из п.п.29-31, в котором установка (44) разделения твердых веществ и жидкости, соединенная с установкой (43) очистки продукта и находящаяся от нее ниже по потоку, соединена через линию (444) рециркуляции с установкой (4) кристаллизации.

34. Устройство по любому из п.п.29-31, в котором установка (44) разделения твердых веществ и жидкости, соединенная с установкой (43) очистки продукта и находящаяся от нее ниже по потоку, соединена через линию (445) рециркуляции с установкой (43) очистки продукта.

35. Устройство по любому из п.п.1-19, которое содержит комбинированную установку (41, 43, 44) очистки продукта для очистки кристаллов, полученных в установке (4) кристаллизации, от отработанного раствора, и отделения очищенных кристаллов от отработанного промывочного раствора.

36. Устройство по п.35, в котором комбинированная установка (41, 43, 44) очистки продукта соединена с установкой (4) кристаллизации через линию (414) рециркуляции, для возврата отработанного раствора, отделенного со стадии кристаллизации, обратно в установку (4) кристаллизации в виде рециркулированного раствора.

37. Устройство по п.35, в котором комбинированная установка (41, 43, 44) очистки продукта включает загрузочный вход (431) для подачи промывочного раствора в установку (41, 43, 44).

38. Устройство по п.35, в котором комбинированная установка (41, 43, 44) очистки продукта соединена через линию (432) рециркуляции с находящейся выше по потоку установкой (32) очистки или с отдельной установкой (33) регенерации.

39. Устройство по п.35, в котором комбинированная установка (41, 43, 44) очистки продукта соединена через линию (444) рециркуляции с установкой (4) кристаллизации.

40. Устройство по п.35, в котором секция твердых веществ комбинированной установки (41, 43, 44) очистки продукта соединена через линию (435) рециркуляции с жидкостной секцией той же комбинированной установки (41, 43, 44).

41. Устройство по любому предшествующему пункту, которое включает сушильную установку (45), соединенную с установкой (4) кристаллизации или соединенную с секцией твердых веществ установки (41, 44) разделения твердых веществ и жидкости ниже по потоку от установки (4) кристаллизации или с секцией твердых веществ комбинированной установки (41, 43, 44) очистки и разделения продукта ниже по потоку от установки (4) кристаллизации, причем в этой сушильной установке (45) могут быть высушены полученные кристаллы моногидрата гидроксида лития.

42. Устройство по п.41, в котором сушильная установка (45) включает выход (451) продукта, через который может быть извлечен конечный продукт.

43. Способ извлечения гидроксида лития из свежего сырья, включающего минеральное сырье, содержащее литий, или сырье, содержащее карбонат лития, или их смесь, объединенного с рециркулированным раствором и/или суспензией, содержащими литий, при этом способ включает

- измельчение сырья, содержащего литий, в присутствии воды и карбоната щелочного металла для получения первой суспензии, содержащей литий,
- выщелачивание первой суспензии, содержащей литий, возможно, объединенной с рециркулированным раствором и/или суспензией, на первой стадии выщелачивания при повышенной температуре для получения второй суспензии, содержащей карбонат лития,
- выщелачивание второй суспензии или ее части на второй стадии выщелачивания в водном растворе, содержащем гидроксид щелочноземельного металла, для получения третьей суспензии, содержащей гидроксид лития,
- разделение третьей суспензии на твердые вещества, которые могут быть выброшены, и раствор, содержащий гидроксид лития, путем разделения твердых веществ и жидкости,
- извлечение моногидрата гидроксида лития путем кристаллизации из раствора, содержащего гидроксид лития, и
- отделение раствора и/или суспензии, полученных во время кристаллизации, из процесса и возвращение их в виде рециркулированного раствора и/или суспензии на одну или более предыдущих стадий процесса, включая стадию измельчения и, возможно, первую стадию выщелачивания.

44. Способ по п.43, в котором минеральное сырье, используемое в качестве по меньшей мере части сырья на стадии измельчения, представляет собой литийсодержащий минерал в прокаленной форме, предпочтительно полученный путем термической обработки сырья, более предпочтительно с использованием температуры 900-1200°C, наиболее приемлемо температуры 1000-1100°C.

45. Способ по п.43 или 44, в котором минеральное сырье, используемое на стадии измельчения, выбирают из сподумена, петалита, лепидолита, слюд или глин или их смесей, предпочтительно сподумена, более предпочтительно бета-сподумена.

46. Способ по п.43, в котором сырье, содержащее карбонат лития, является свежедобавленным сырьем, или его рециркулируют с последующей стадии способа, предпочтительно по меньшей мере частично со стадии кристаллизации.

47. Способ по любому из п.п.43-46, в котором по меньшей мере часть воды и карбоната щелочного металла, перемещаемая на стадию измельчения, представляет собой рециркулированный водный раствор, содержащий указанный карбонат щелочного металла.

48. Способ по любому из п.п.43-47, в котором карбонат щелочного металла, используемый на стадии измельчения, выбирают из карбоната натрия и калия, предпочтительно он по меньшей мере частично состоит из карбоната натрия.

49. Способ по любому из п.п.43-48, в котором первую стадию выщелачивания проводят при температуре от 160 до 250°C, предпочтительно при температуре от 200 до 220°C.

50. Способ по любому из п.п.43-49, в котором первую стадию выщелачивания проводят при давлении от 10 до 30 бар (от 1 до 3 МПа), предпочтительно от 15 до 25 бар (от 1,5 до 2,5 МПа).

51. Способ по любому из п.п.43-50, в котором обеспечивают условия, подходящие для первой стадии выщелачивания, с использованием пара высокого давления.

52. Способ по любому из п.п.43-51, в котором раствор отделяют от твердых веществ после первой стадии выщелачивания на отдельной стадии разделения твердых веществ и жидкости, и твердые вещества перемещают на вторую стадию выщелачивания, возможно после промывки твердых веществ.

53. Способ по любому из п.п.43-52, в котором раствор отделяют от твердых веществ после первой стадии выщелачивания, и раствор возвращают на одну или более предыдущих стадий в виде рециркулированного раствора.

54. Способ по любому из п.п.43-53, в котором раствор отделяют от твердых веществ после первой стадии выщелачивания, и раствор возвращают в виде рециркулированного раствора либо на стадию измельчения, либо на первую стадию выщелачивания, либо частично на каждую из них.

55. Способ по п.54, в котором раствор возвращают на стадию измельчения.

56. Способ по любому из п.п.43-55, в котором гидроксид щелочноземельного металла, используемый на второй стадии выщелачивания, выбирают из гидроксида кальция и бария, предпочтительно он представляет собой гидроксид кальция.

57. Способ по любому из п.п.43-56, в котором гидроксид щелочноземельного металла, используемый на второй стадии выщелачивания, смешивают с водой или водным раствором перед добавлением на вторую стадию выщелачивания.

58. Способ по любому из п.п.43-57, в котором по меньшей мере часть раствора, отделенного от твердых веществ при разделении твердых веществ и жидкости в третьей суспензии, добавляют на указанную вторую стадию выщелачивания в виде рециркулированного раствора, предпочтительно смешанного со свежим гидроксидом щелочноземельного металла перед добавлением на вторую стадию выщелачивания, более предпочтительно смешанного со свежим гидроксидом щелочноземельного металла на отдельной стадии суспендирования.

59. Способ по любому из п.п.43-58, в котором твердые вещества, полученные в результате разделения твердых веществ и жидкости в третьей суспензии, промывают, и предпочтительно по меньшей мере часть отработанного промывочного раствора объединяют с раствором, отделенным от твердых веществ в указанном разделении твердых веществ и жидкости в третьей суспензии.

60. Способ по любому из п.п.43-59, в котором вторую стадию выщелачивания проводят при температуре 10-100°C, предпочтительно 20-60°C, и наиболее приемлемо 20-40°C.

61. Способ по любому из п.п.43-60, в котором вторую стадию выщелачивания проводят при атмосферном давлении.

62. Способ по любому из п.п.43-61, в котором осуществляют стадию очистки раствора, полученного из третьей суспензии, которая включает очистку на основе очистки от растворенных ионов и компонентов, предпочтительно ионный обмен или мембранное разделение или и то, и другое.

63. Способ по любому из п.п.43-62, в котором стадию очистки раствора, полученного из третьей суспензии, осуществляют путем ионного обмена, предпочтительно осуществляемого с использованием катионообменной смолы, в частности селективной катионообменной смолы.

64. Способ по п.63, в котором ионный обмен осуществляют по меньшей мере частично с использованием очищающей смолы, которая регенерирована на отдельной стадии регенерации, причем эту регенерированную смолу обычно возвращают в ионный обмен.

65. Способ по п.64, в котором стадию регенерации осуществляют с использованием рециркулированного раствора из последующей стадии процесса, предпочтительно представляющего собой отделенный раствор, полученный из кристаллизации или из последующей стадии промывки.

66. Способ по любому из п.п.43-62, в котором стадию очистки раствора, полученного из третьей суспензии, осуществляют путем мембранного разделения, в результате чего мембранное разделение дает очищенный поток, который перемещают на стадию кристаллизации, и поток рециркуляции, который предпочтительно перемещают на вторую стадию выщелачивания.

67. Способ по любому из п.п.43-62, в котором стадию очистки раствора, полученного из третьей суспензии, осуществляют путем выполнения сначала мембранного разделения и путем перемещения очищенного таким образом раствора на стадию ионообмена для дальнейшей очистки.

68. Способ по любому из п.п.43-67, в котором кристаллизацию моногидрата гидроксида лития осуществляют путем нагревания раствора, содержащего литий, до температуры, примерно равной температуре кипения раствора.

69. Способ по любому из п.п.43-68, в котором кристаллизации моногидрата гидроксида лития предшествует стадия предварительного концентрирования, предпочтительно осуществляемая в виде выпаривания, для удаления избыточной жидкости из раствора, содержащего литий.

70. Способ по любому из п.п.43-69, в котором кристаллизацию моногидрата гидроксида лития осуществляют в двух или более установках кристаллизации, предпочтительно расположенных последовательно.

71. Способ по любому из п.п.43-70, в котором раствор, содержащий гидроксид лития, смешивают с одним или более растворами, рециркулированными с последующих стадий способа перед перемещением на стадию кристаллизации, или их все отдельно подают на стадию кристаллизации.

72. Способ по любому из п.п.43-71, в котором по меньшей мере часть раствора, отделенного от стадии кристаллизации, возвращают на вторую стадию выщелачивания в виде рециркулированного раствора.

73. Способ по любому из п.п.43-71, в котором по меньшей мере часть раствора, отделенного от стадии кристаллизации, возвращают на одну или обе из стадии измельчения и стадии первого выщелачивания в виде рециркулированного раствора.

74. Способ по любому из п.п.43-71, в котором по меньшей мере часть раствора, отделенного от стадии кристаллизации, перемещают на стадию осаждения лития, которую

предпочтительно проводят в виде карбонизации, на которой раствор вводят в реакцию либо с диоксидом углерода, либо с карбонатом щелочного металла, либо со смесью этих веществ, предпочтительно оно представляет собой диоксид углерода или смесь диоксида углерода и карбоната щелочного металла, с целью образования суспензии карбоната лития.

75. Способ по п.74, в котором осаждение осуществляют в виде карбонизации, в реакции, которая остается незавершенной, в результате которой по меньшей мере следовое количество гидроксида лития все еще присутствует в суспензии карбоната лития.

76. Способ по п.74 или 75, в котором суспензию, содержащую карбонат лития, рециркулируют на одну или обе из стадии измельчения и стадии первого выщелачивания, предпочтительно на стадию измельчения.

77. Способ по любому из п.п.43-76, в котором часть раствора, отделенную от полученных кристаллов после стадии кристаллизации, возвращают на стадию кристаллизации в виде рециркулированного раствора.

78. Способ по любому из п.п.43-77, в котором твердые вещества, полученные на стадии кристаллизации, содержащие кристаллы моногидрата гидроксида лития, очищают с помощью промывочного раствора перед извлечением в качестве продукта.

79. Способ по п.78, в котором очищенные кристаллы моногидрата гидроксида лития отделяют от промывочного раствора, сушат, а затем извлекают.

80. Способ по п.78, в котором отработанный промывочный раствор отделяют от очищенных кристаллов моногидрата гидроксида лития и возвращают в виде рециркулированного раствора на стадию промывки кристаллов или на стадию очистки раствора, отделенного от третьей суспензии, или на стадию регенерации, предшествующую указанной стадии очистки, или на стадию кристаллизации, или часть отработанного промывочного раствора возвращают на две или более из этих стадий.

81. Способ по любому из п.п.43-80, который осуществляют с использованием устройства согласно любому из п.п.1-42.

ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Устройство для извлечения гидроксида лития из свежего сырья, включающего минеральное сырье, содержащее литий, или сырье, содержащее карбонат лития, или смесь этих видов сырья, объединенного с рециркулированным раствором и/или суспензией, содержащей литий, которое включает

- установку (1) измельчения для измельчения сырья в присутствии воды и карбоната щелочного металла с целью образования первой суспензии, содержащей литий,
- первую установку (2) выщелачивания для выщелачивания указанной первой суспензии, содержащей литий, возможно объединенной с рециркулированным раствором и/или суспензией, при повышенной температуре, с целью образования второй суспензии, содержащей карбонат лития,
- вторую установку (3) выщелачивания для выщелачивания указанной второй суспензии, содержащей карбонат лития, или ее части, в присутствии воды и гидроксида щелочноземельного металла с целью образования третьей суспензии, содержащей гидроксид лития,
- установку (31) разделения твердых веществ и жидкости для разделения указанной третьей суспензии, содержащей гидроксид лития, на твердые вещества, которые могут быть выброшены, и раствор, содержащий гидроксид лития,
- установку (4) кристаллизации для извлечения моногидрата гидроксида лития из раствора, содержащего гидроксид лития,

-которое дополнительно включает установку (41) разделения твердых веществ и жидкости, соединенную с установкой (4) кристаллизации, и одну или более линий (403, 414, 421, 422) рециркуляции для перемещения раствора и/или суспензии от установки (4) кристаллизации к одной или более установкам выше по потоку, включая установку (1) измельчения и, возможно, первую установку (2) выщелачивания, и установку (42) осаждения лития, соединенную с жидкостной секцией установки (41) разделения твердого вещества и жидкости, соединенной с установкой кристаллизации через линию (423), где одна или более линий (421, 422) рециркуляции расположены между указанной установкой (42) осаждения лития и одной или более из установки (1) измельчения и первой установки (2) выщелачивания.

2. Устройство по п.1, которое дополнительно включает установку прокаливания для термической обработки минерального сырья, предназначенного для перемещения в качестве по меньшей мере части сырья в установку (1) измельчения.

3. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором первая установка (2) выщелачивания представляет собой автоклав.

4. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором первая установка (2) выщелачивания соединена с установкой (1) измельчения через линию (102) суспензии.

5. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором между первой установкой (2) выщелачивания и второй установкой (3) выщелачивания расположена установка (21) разделения твердого вещества и жидкости, возможно, с промывочной установкой или промывочной секцией внутри установки (21) разделения, для промывки твердых веществ, отделенных от жидкости в установке (21) разделения.

6. Устройство по любому из п.п.1-5, которое включает линию (211, 212) рециркуляции, ведущую из первой установки (2) выщелачивания или из жидкостной секции установки (21) разделения твердых веществ и жидкости, соединенной с указанной первой установкой (2) выщелачивания, в установку выше по потоку от указанной первой установки (2) выщелачивания.

7. Устройство по любому из п.п.1-5, которое включает линию (211, 212) рециркуляции, ведущую из первой установки (2) выщелачивания или из жидкостной секции установки (21) разделения твердых веществ и жидкости, установленной в соединении с указанной первой установкой (2) выщелачивания, либо в виде линии (211) в установку (1) измельчения, либо в виде линии (212) в первую установку (2) выщелачивания, либо в виде отдельных линий (211) и (212) в каждую из них.

8. Устройство по любому из п.п.1-5, которое включает линию (211) рециркуляции, ведущую из первой установки (2) выщелачивания или из жидкостной секции установки (21) разделения твердых веществ и жидкости, соединенной с указанной первой установкой (2) выщелачивания, в установку (1) измельчения.

9. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором вторая установка (3) выщелачивания представляет собой емкостный реактор, предпочтительно емкостный реактор с перемешиванием.

10. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором вторая установка (3) выщелачивания включает вход (303) для гидроксида щелочноземельного металла или его водной суспензии.

11. Устройство по любому из п.п.1-9, в котором вторая установка (3) выщелачивания соединена с установкой (30) суспендирования для смешивания гидроксида щелочноземельного металла с получением водной суспензии.

12. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором вторая установка (3) выщелачивания соединена с первой установкой (2) выщелачивания или с расположенной ниже по потоку установкой (21) разделения твердых веществ и жидкости через линию (203) суспензии.

13. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором установка (31) разделения твердых и жидких веществ, расположенная ниже по потоку от второй установки (3) выщелачивания, соединена с промывочной установкой или включает промывочную секцию внутри установки (31) разделения, для промывки твердых веществ, отделенных от жидкости в установке (31) разделения.

14. Устройство по любому предшествующему пункту, которое включает установку (32) очистки, соединенную с установкой (31) разделения твердых веществ и жидкости, для очистки раствора, полученного из указанной установки (31) разделения.

15. Устройство по п.14, в котором установка (32) очистки включает одну или более из ионообменных установок и установок мембранного разделения, предпочтительно по меньшей мере одну или более ионообменных установок, более предпочтительно катионообменных установок, в частности, содержащих селективную катионообменную смолу.

16. Устройство по п.14, в котором установка (32) очистки представляет собой ионообменную установку или последовательность из двух или более ионообменных установок и соединена с установкой (33) регенерации или последовательностью из двух или более установок (33) регенерации, для регенерации очистительной смолы, и где линия (332) обычно соединяет между собой установку (32) очистки и установку (33) регенерации, для возврата регенерированной смолы обратно в ионообменную установку.

17. Устройство по п.14, в котором установка (32) очистки представляет собой установку мембранного разделения, которая соединена как с установкой (4) кристаллизации, посредством подачи в установку (4) кристаллизации очищенного раствора, так и со второй установкой (3) выщелачивания через линию (323) рециркуляции, для возврата рециркуляционного потока на стадию выщелачивания.

18. Устройство по п.14, в котором установка (32) очистки представляет собой комбинацию установки мембранного разделения и ионообменной установки, причем установка мембранного разделения имеет выход, который соединен с входом ионообменной установки.

19. Устройство по любому предшествующему пункту, которое включает две или более установки (4) кристаллизации, предпочтительно расположенные последовательно.

20. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором установка (4) кристаллизации или расположенная ниже по потоку установка (32) очистки или расположенная ниже по потоку установка (33) регенерации соединена с установкой (31) разделения твердых веществ и жидкости, расположенной ниже по потоку от второй установки (3) выщелачивания, через жидкостную линию (304).

21. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором перед установкой (4) кристаллизации находится установка предварительного концентрирования, предпочтительно в виде испарительной установки, предназначенная для обеспечения сырья для кристаллизации, имеющего оптимизированную концентрацию.

22. Устройство по любому предшествующему пункту, которое включает указанную установку (41) разделения твердых веществ и жидкости, соединенную с установкой (4) кристаллизации для отделения кристаллов, полученных в установке (4) кристаллизации, от отработанного раствора.

23. Устройство по любому предшествующему пункту, которое включает линию (403) рециркуляции, расположенную между установкой (4) кристаллизации и/или жидкостной секцией установки (41) разделения твердого вещества и жидкости, соединенной с установкой (4) кристаллизации, и второй установкой (3) выщелачивания.

24. Устройство по любому предшествующему пункту, в котором установка (42) осаждения лития включает загрузочный вход (424) для подачи диоксида углерода или карбоната щелочного металла или их смеси в установку (42).

25. Устройство по любому из п.п.22-23, в котором жидкостная секция установки (41) разделения твердого вещества и жидкости соединена с установкой (4) кристаллизации, возможно через подачу на кристаллизацию, через линию (414)

рециркуляции, для рециркуляции части отработанного раствора, отделенного от стадии кристаллизации, обратно в установку (4) кристаллизации.

26. Устройство по любому предшествующему пункту, которое включает установку (43) очистки продукта, соединенную с установкой (4) кристаллизации и/или с установкой (41) разделения твердого вещества и жидкости, соединенной с установкой (4) кристаллизации, при этом могут быть очищены твердые вещества, полученные на стадии кристаллизации.

27. Устройство по п.26, в котором установка (43) очистки продукта включает загрузочный вход (431) для подачи промывочного раствора в установку (43) очистки продукта, предпочтительно соединенную с линией рециркуляции, такой как линия (445) рециркуляции.

28. Устройство по п.26 или 27, которое включает установку (44) разделения твердых веществ и жидкости, соединенную с установкой (43) очистки продукта и находящуюся от нее ниже по потоку, для отделения очищенных кристаллов моногидрата гидроксида лития от отработанного промывочного раствора.

29. Устройство по любому из п.п.26-28, в котором установка (43) очистки продукта или установка (44) разделения твердых веществ и жидкости, соединенная с установкой (43) очистки продукта и находящаяся от нее ниже по потоку, соединена через линию (432) рециркуляции с установкой (32) очистки, находящейся выше по потоку, или с возможной установкой (33) регенерации, соединенной с указанной установкой (32) очистки, находящейся выше по потоку.

30. Устройство по любому из п.п.26-28, в котором установка (44) разделения твердых веществ и жидкости, соединенная с установкой (43) очистки продукта и находящаяся от нее ниже по потоку, соединена через линию (444) рециркуляции с установкой (4) кристаллизации.

31. Устройство по любому из п.п.26-28, в котором установка (44) разделения твердых веществ и жидкости, соединенная с установкой (43) очистки продукта и находящаяся от нее ниже по потоку, соединена через линию (445) рециркуляции с установкой (43) очистки продукта.

32. Устройство по любому из п.п.1-19, которое содержит комбинированную установку (41, 43, 44) очистки продукта для очистки кристаллов, полученных в установке

(4) кристаллизации, от отработанного раствора, и отделения очищенных кристаллов от отработанного промывочного раствора.

33. Устройство по п.32, в котором комбинированная установка (41, 43, 44) очистки продукта соединена с установкой (4) кристаллизации через линию (414) рециркуляции, для возврата отработанного раствора, отделенного со стадии кристаллизации, обратно в установку (4) кристаллизации в виде рециркулированного раствора.

34. Устройство по п.32, в котором комбинированная установка (41, 43, 44) очистки продукта включает загрузочный вход (431) для подачи промывочного раствора в установку (41, 43, 44).

35. Устройство по п.32, в котором комбинированная установка (41, 43, 44) очистки продукта соединена через линию (432) рециркуляции с находящейся выше по потоку установкой (32) очистки или с отдельной установкой (33) регенерации.

36. Устройство по п.32, в котором комбинированная установка (41, 43, 44) очистки продукта соединена через линию (444) рециркуляции с установкой (4) кристаллизации.

37. Устройство по п.32, в котором секция твердых веществ комбинированной установки (41, 43, 44) очистки продукта соединена через линию (435) рециркуляции с жидкостной секцией той же комбинированной установки (41, 43, 44).

38. Устройство по любому предшествующему пункту, которое включает сушильную установку (45), соединенную с установкой (4) кристаллизации или соединенную с секцией твердых веществ установки (41, 44) разделения твердых веществ и жидкости ниже по потоку от установки (4) кристаллизации или с секцией твердых веществ комбинированной установки (41, 43, 44) очистки и разделения продукта ниже по потоку от установки (4) кристаллизации, причем в этой сушильной установке (45) могут быть высушены полученные кристаллы моногидрата гидроксида лития.

39. Устройство по п.38, в котором сушильная установка (45) включает выход (451) продукта, через который может быть извлечен конечный продукт.

40. Способ извлечения гидроксида лития из свежего сырья, включающего минеральное сырье, содержащее литий, или сырье, содержащее карбонат лития, или их смесь, объединенного с рециркулированным раствором и/или суспензией, содержащими литий, при этом способ включает

- измельчение сырья, содержащего литий, в присутствии воды и карбоната щелочного металла для получения первой суспензии, содержащей литий,
- выщелачивание первой суспензии, содержащей литий, возможно, объединенной с рециркулированным раствором и/или суспензией, на первой стадии выщелачивания при повышенной температуре для получения второй суспензии, содержащей карбонат лития,
- выщелачивание второй суспензии или ее части на второй стадии выщелачивания в водном растворе, содержащем гидроксид щелочноземельного металла, для получения третьей суспензии, содержащей гидроксид лития,
- разделение третьей суспензии на твердые вещества, которые могут быть выброшены, и раствор, содержащий гидроксид лития, путем разделения твердых веществ и жидкости,
- извлечение моногидрата гидроксида лития путем кристаллизации из раствора, содержащего гидроксид лития, и
- отделение раствора и/или суспензии, полученных во время кристаллизации, из процесса и возвращение их в виде рециркулированного раствора и/или суспензии на одну или более предыдущих стадий процесса, включая стадию измельчения и, возможно, первую стадию выщелачивания, где по меньшей мере часть раствора, отделенного от стадии кристаллизации, перемещают на стадию осаждения лития, раствор вводят в реакцию либо с диоксидом углерода, либо со смесью диоксида углерода и карбоната щелочного металла, с целью образования суспензии карбоната лития, которую возвращают на одну или обе из стадии измельчения и стадии первого выщелачивания.

41. Способ по п.40, в котором минеральное сырье, используемое в качестве по меньшей мере части сырья на стадии измельчения, представляет собой литийсодержащий минерал в прокаленной форме, предпочтительно полученный путем термической обработки сырья, более предпочтительно с использованием температуры 900-1200°C, наиболее приемлемо температуры 1000-1100°C.

42. Способ по п.40 или 41, в котором минеральное сырье, используемое на стадии измельчения, выбирают из сподумена, петалита, лепидолита, слюд или глин или их смесей, предпочтительно сподумена, более предпочтительно бета-сподумена.

43. Способ по п.40, в котором сырье, содержащее карбонат лития, является свежедобавленным сырьем, или его рециркулируют с последующей стадии способа, предпочтительно по меньшей мере частично со стадии кристаллизации.

44. Способ по любому из п.п.40-43, в котором по меньшей мере часть воды и карбоната щелочного металла, перемещаемая на стадию измельчения, представляет собой рециркулированный водный раствор, содержащий указанный карбонат щелочного металла.

45. Способ по любому из п.п.40-44, в котором карбонат щелочного металла, используемый на стадии измельчения, выбирают из карбоната натрия и калия, предпочтительно он по меньшей мере частично состоит из карбоната натрия.

46. Способ по любому из п.п.40-45, в котором первую стадию выщелачивания проводят при температуре от 160 до 250°C, предпочтительно при температуре от 200 до 220°C.

47. Способ по любому из п.п.40-46, в котором первую стадию выщелачивания проводят при давлении от 10 до 30 бар (от 1 до 3 МПа), предпочтительно от 15 до 25 бар (от 1,5 до 2,5 МПа).

48. Способ по любому из п.п.40-47, в котором обеспечивают условия, подходящие для первой стадии выщелачивания, с использованием пара высокого давления.

49. Способ по любому из п.п.40-48, в котором раствор отделяют от твердых веществ после первой стадии выщелачивания на отдельной стадии разделения твердых веществ и жидкости, и твердые вещества перемещают на вторую стадию выщелачивания, возможно после промывки твердых веществ.

50. Способ по любому из п.п.40-49, в котором раствор отделяют от твердых веществ после первой стадии выщелачивания, и раствор возвращают на одну или более предыдущих стадий в виде рециркулированного раствора.

51. Способ по любому из п.п.40-50, в котором раствор отделяют от твердых веществ после первой стадии выщелачивания, и раствор возвращают в виде рециркулированного раствора либо на стадию измельчения, либо на первую стадию выщелачивания, либо частично на каждую из них.

52. Способ по п.51, в котором раствор возвращают на стадию измельчения.

53. Способ по любому из п.п.40-52, в котором гидроксид щелочноземельного металла, используемый на второй стадии выщелачивания, выбирают из гидроксида кальция и бария, предпочтительно он представляет собой гидроксид кальция.

54. Способ по любому из п.п.40-53, в котором гидроксид щелочноземельного металла, используемый на второй стадии выщелачивания, смешивают с водой или водным раствором перед добавлением на вторую стадию выщелачивания.

55. Способ по любому из п.п.40-54, в котором по меньшей мере часть раствора, отделенного от твердых веществ при разделении твердых веществ и жидкости в третьей суспензии, добавляют на указанную вторую стадию выщелачивания в виде рециркулированного раствора, предпочтительно смешанного со свежим гидроксидом щелочноземельного металла перед добавлением на вторую стадию выщелачивания, более предпочтительно смешанного со свежим гидроксидом щелочноземельного металла на отдельной стадии суспендирования.

56. Способ по любому из п.п.40-55, в котором твердые вещества, полученные в результате разделения твердых веществ и жидкости в третьей суспензии, промывают, и предпочтительно по меньшей мере часть отработанного промывочного раствора объединяют с раствором, отделенным от твердых веществ в указанном разделении твердых веществ и жидкости в третьей суспензии.

57. Способ по любому из п.п.40-56, в котором вторую стадию выщелачивания проводят при температуре 10-100°C, предпочтительно 20-60°C, и наиболее приемлемо 20-40°C.

58. Способ по любому из п.п.40-57, в котором вторую стадию выщелачивания проводят при атмосферном давлении.

59. Способ по любому из п.п.40-58, в котором осуществляют стадию очистки раствора, полученного из третьей суспензии, которая включает очистку на основе очистки от растворенных ионов и компонентов, предпочтительно ионный обмен или мембранное разделение или и то, и другое.

60. Способ по любому из п.п.40-59, в котором стадию очистки раствора, полученного из третьей суспензии, осуществляют путем ионного обмена, предпочтительно осуществляемого с использованием катионообменной смолы, в частности селективной катионообменной смолы.

61. Способ по п.60, в котором ионный обмен осуществляют по меньшей мере частично с использованием очищающей смолы, которая регенерирована на отдельной

стадии регенерации, причем эту регенерированную смолу обычно возвращают в ионный обмен.

62. Способ по п.61, в котором стадию регенерации осуществляют с использованием рециркулированного раствора из последующей стадии процесса, предпочтительно представляющего собой отделенный раствор, полученный из кристаллизации или из последующей стадии промывки.

63. Способ по любому из п.п.40-59, в котором стадию очистки раствора, полученного из третьей суспензии, осуществляют путем мембранного разделения, в результате чего мембранное разделение дает очищенный поток, который перемещают на стадию кристаллизации, и поток рециркуляции, который предпочтительно перемещают на вторую стадию выщелачивания.

64. Способ по любому из п.п.40-59, в котором стадию очистки раствора, полученного из третьей суспензии, осуществляют путем выполнения сначала мембранного разделения и путем перемещения очищенного таким образом раствора на стадию ионообмена для дальнейшей очистки.

65. Способ по любому из п.п.40-64, в котором кристаллизацию моногидрата гидроксида лития осуществляют путем нагревания раствора, содержащего литий, до температуры, примерно равной температуре кипения раствора.

66. Способ по любому из п.п.40-65, в котором кристаллизации моногидрата гидроксида лития предшествует стадия предварительного концентрирования, предпочтительно осуществляемая в виде выпаривания, для удаления избыточной жидкости из раствора, содержащего литий.

67. Способ по любому из п.п.40-66, в котором кристаллизацию моногидрата гидроксида лития осуществляют в двух или более установках кристаллизации, предпочтительно расположенных последовательно.

68. Способ по любому из п.п.40-67, в котором раствор, содержащий гидроксид лития, смешивают с одним или более растворами, рециркулированными с последующих стадий способа перед перемещением на стадию кристаллизации, или их все отдельно подают на стадию кристаллизации.

69. Способ по любому из п.п.40-68, в котором по меньшей мере часть раствора, отделенного от стадии кристаллизации, возвращают на вторую стадию выщелачивания в виде рециркулированного раствора.

70. Способ по любому из п.п.40-68, в котором по меньшей мере часть раствора, отделенного от стадии кристаллизации, возвращают на одну или обе из стадий измельчения и стадии первого выщелачивания в виде рециркулированного раствора.

71. Способ по любому из п.п.40-68, в котором стадию осаждения лития проводят в виде карбонизации.

72. Способ по любому из п.п.40-68, в котором стадию осаждения лития проводят так, что перемещаемый на стадию раствор вводят в реакцию либо с диоксидом углерода, либо со смесью диоксида углерода и карбоната щелочного металла, с целью образования суспензии карбоната лития.

73. Способ по п.71, в котором осаждение осуществляют в виде карбонизации, в реакции, которая остается незавершенной, в результате которой по меньшей мере следовое количество гидроксида лития все еще присутствует в суспензии карбоната лития.

74. Способ по п.71 или 73, в котором суспензию, содержащую карбонат лития, рециркулируют на стадию измельчения.

75. Способ по любому из п.п.40-74, в котором часть раствора, отделенную от полученных кристаллов после стадии кристаллизации, возвращают на стадию кристаллизации в виде рециркулированного раствора.

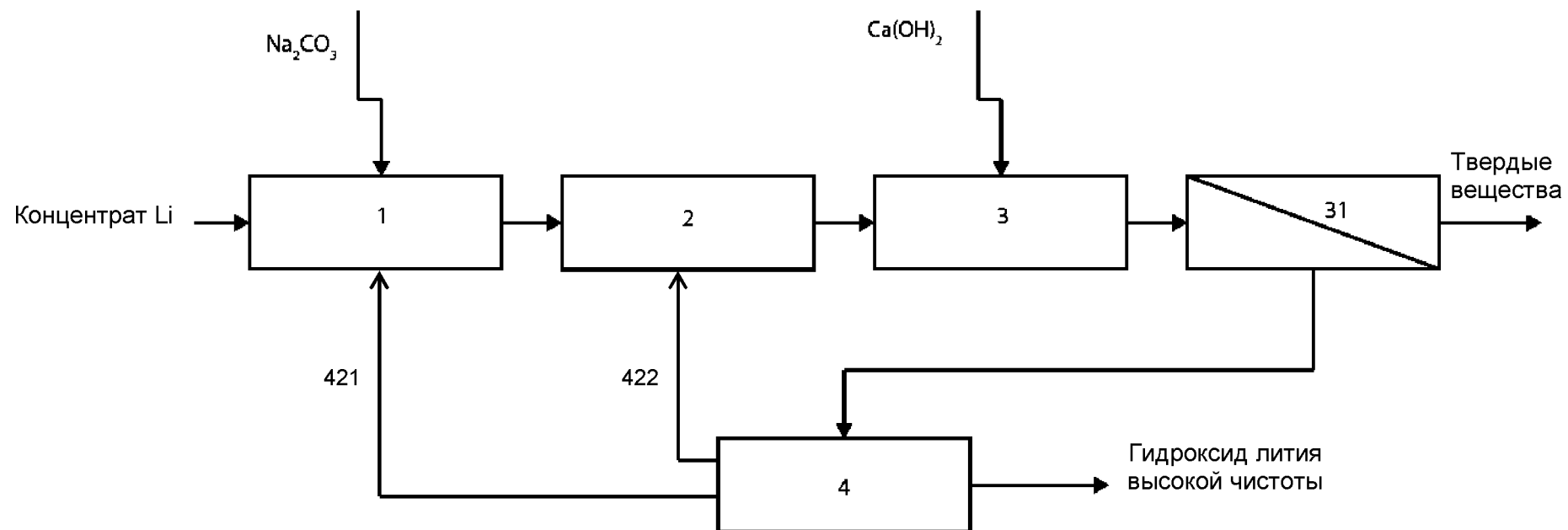
76. Способ по любому из п.п.40-75, в котором твердые вещества, полученные на стадии кристаллизации, содержащие кристаллы моногидрата гидроксида лития, очищают с помощью промывочного раствора перед извлечением в качестве продукта.

77. Способ по п.76, в котором очищенные кристаллы моногидрата гидроксида лития отделяют от промывочного раствора, сушат, а затем извлекают.

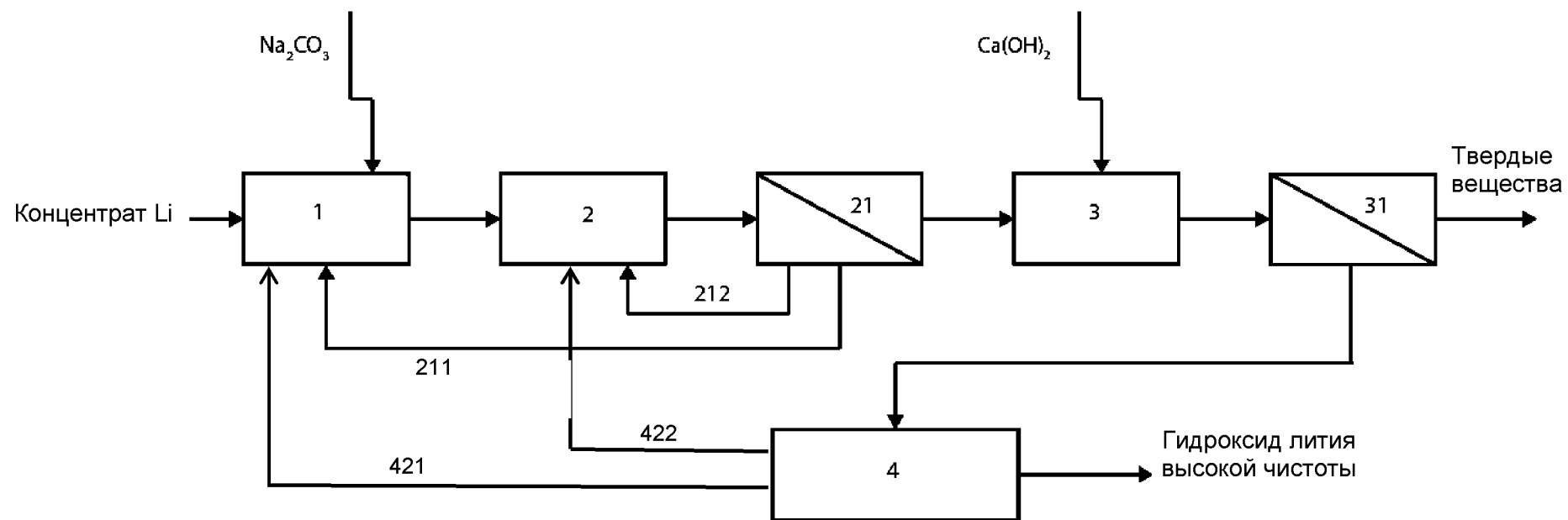
78. Способ по п.76, в котором отработанный промывочный раствор отделяют от очищенных кристаллов моногидрата гидроксида лития и возвращают в виде рециркулированного раствора на стадию промывки кристаллов или на стадию очистки раствора, отделенного от третьей суспензии, или на стадию регенерации,

предшествующую указанной стадии очистки, или на стадию кристаллизации, или часть отработанного промывочного раствора возвращают на две или более из этих стадий.

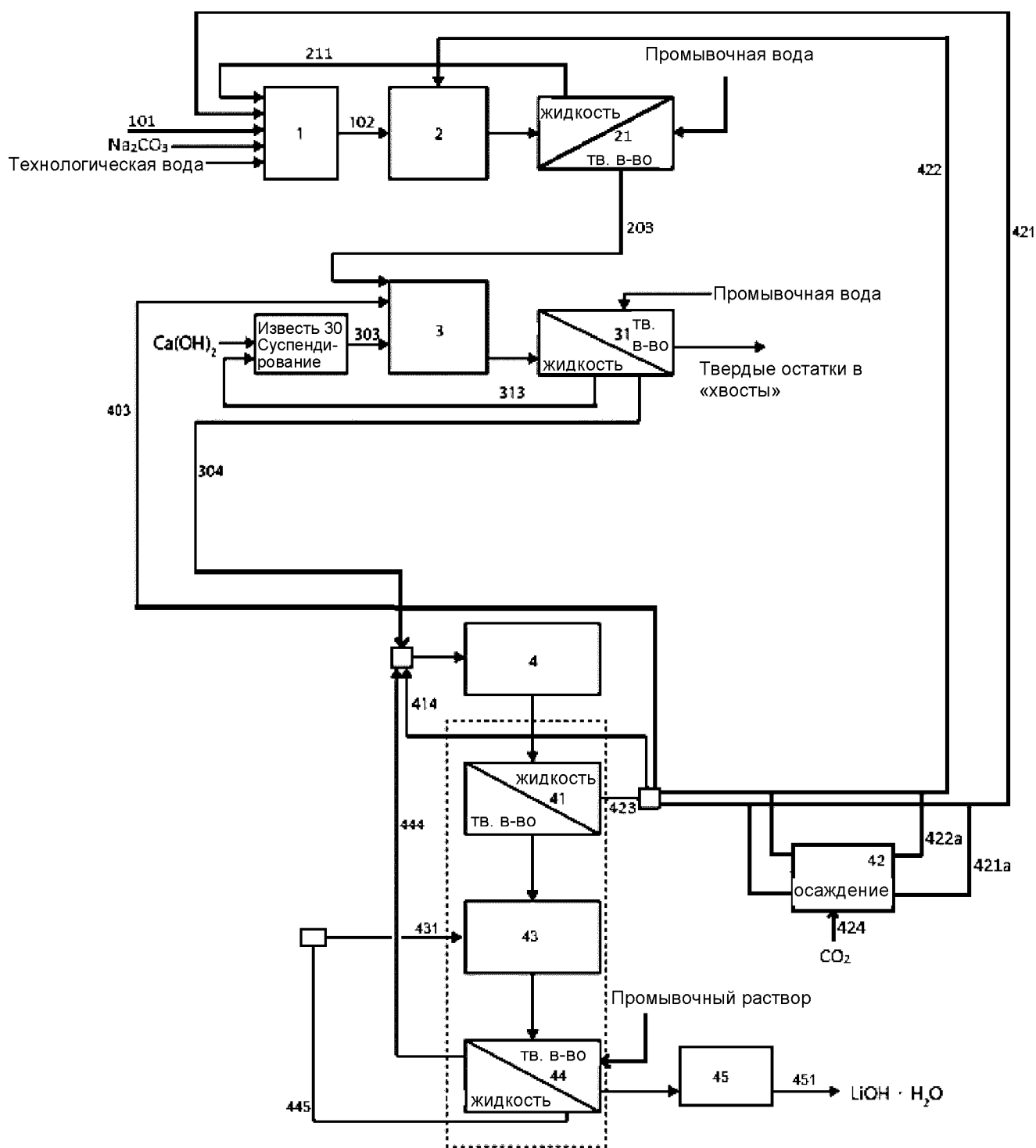
79. Способ по любому из п.п.40-78, который осуществляют с использованием устройства согласно любому из п.п.1-39.



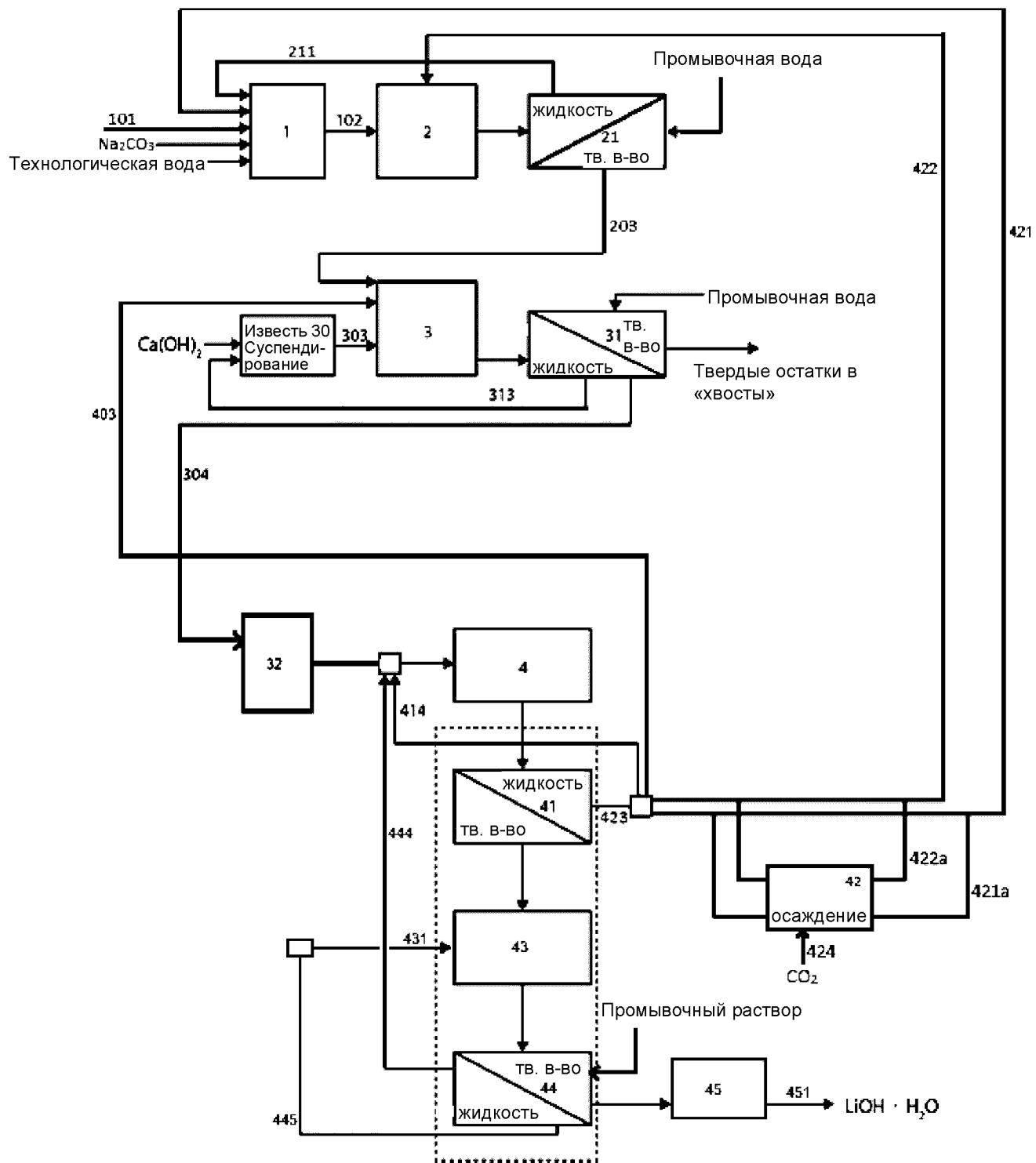
Фиг. 1



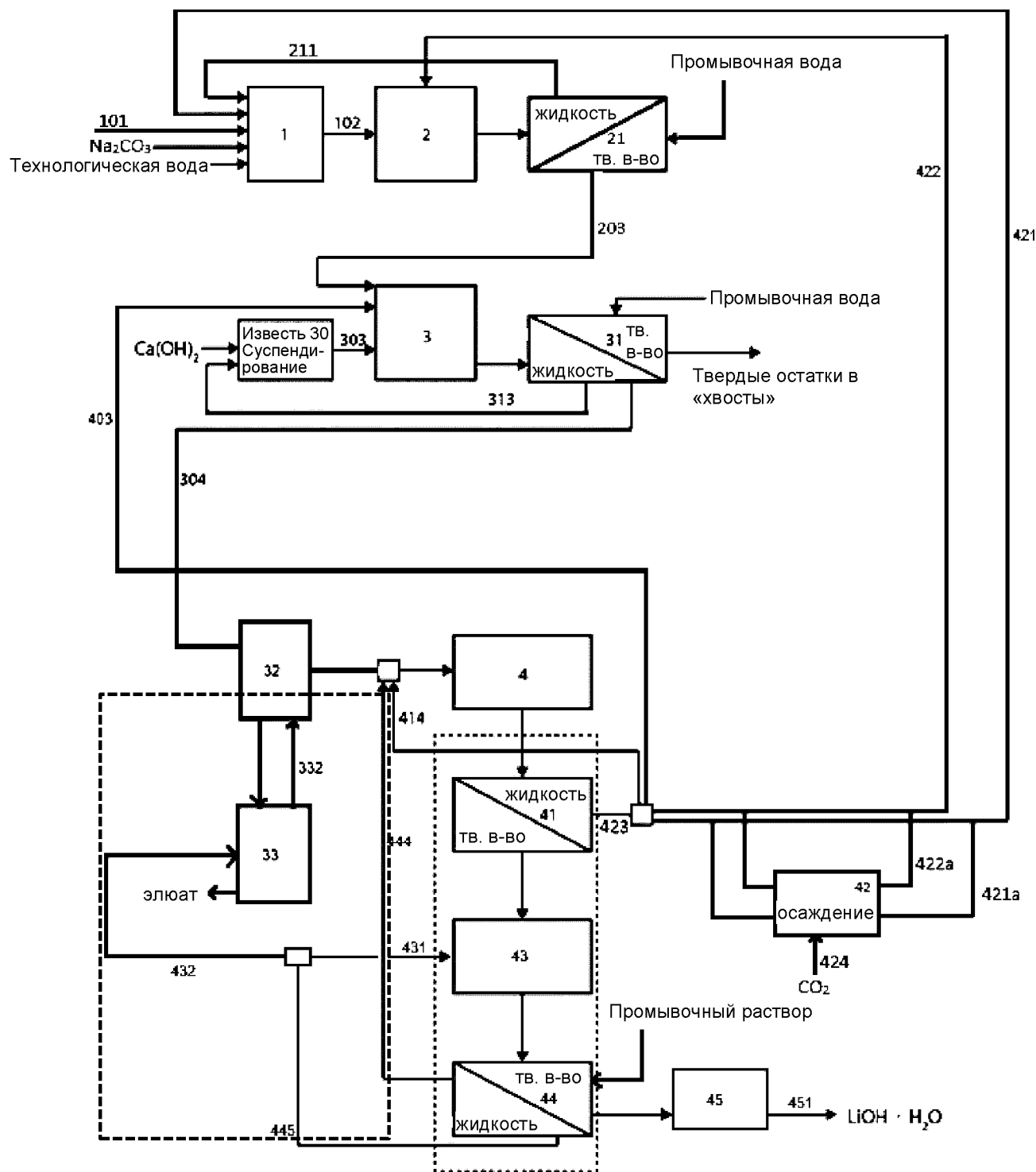
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6