



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C01D 15/02 (2006.01); C25B 1/16 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016103702, 04.02.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
04.02.2016

Дата регистрации:  
05.06.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.02.2016

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2017 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 05.06.2018 Бюл. № 16

Адрес для переписки:

630075, Новосибирск, ул. Б. Хмельницкого, 2,  
ООО "Экостар-Наутех"

(72) Автор(ы):

Рябцев Александр Дмитриевич (RU),  
Немков Николай Михайлович (RU),  
Титаренко Валерий Иванович (RU),  
Коцупало Наталья Павловна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью  
"Экостар-Наутех" (ООО) "Экостар-Наутех"  
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2193008 C2, 20.11.2002. RU  
2470861 C2, 27.12.2012. RU 2352526 C2,  
20.04.2009. RU 2157338 C2, 10.10.2000. CN  
104944447 A, 30.09.2015. CN 102838140 A,  
26.12.2012.

(54) Способ получения моногидрата гидроксида лития из рассолов и установка для его осуществления

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической промышленности. Способ получения моногидрата гидроксида лития высокой чистоты из природных литийсодержащих рассолов включает получение первичного литиевого концентрата - раствора хлорида лития путем сорбционного обогащения рассолов по литию. Первичный литиевый концентрат подвергают концентрированию и очистке от примесей кальция и магния. Концентрирование осуществляют сначала обратнoосмотическим, затем электродиализным методом с последующим термическим доупариванием для высаливания примесей NaCl и KCl. Упаренный раствор хлорида лития разбавляют до получения продуктивного подпиточного раствора с концентрацией LiCl 350-380 г/л, который подают в анодный контур электролизера. Электролиз раствора хлорида лития проводят при плотности тока 1-4 кА/м<sup>2</sup> и постоянной концентрации LiCl в анолите 115-125 г/л. Полученный в результате конверсии LiCl

раствор LiOH упаривают с получением LiOH·H<sub>2</sub>O. Маточный раствор при одновременном пропускании диоксида углерода используют для реагентной очистки обратнoосмотического концентрата от кальция и магния. Глубокую очистку от кальция и магния осуществляют ионообменным путем на ионите Lewatit-208-TP в Li форме с двухстадийной регенерацией отработанного ионита. Анодный хлор улавливают раствором карбамида с получением соляной кислоты для кислотной регенерации ионита. Перевод ионита из H<sup>+</sup> формы в Li<sup>+</sup> форму осуществляют маточным раствором LiOH после отделения кристаллов LiOH·H<sub>2</sub>O. Избыточный хлор улавливают раствором NaOH с получением товарного гипохлорита натрия. Изобретение позволяет повысить производительность процесса получения моногидрата гидроксида лития с одновременным повышением чистоты получаемого продукта, исключить образование отходов. 2 н.п. ф-лы, 2 ил., 2 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C01D 15/02* (2006.01)  
*C25B 1/16* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C01D 15/02* (2006.01); *C25B 1/16* (2006.01)

(21)(22) Application: **2016103702, 04.02.2016**

(24) Effective date for property rights:  
**04.02.2016**

Registration date:  
**05.06.2018**

Priority:

(22) Date of filing: **04.02.2016**

(43) Application published: **10.08.2017** Bull. № 22

(45) Date of publication: **05.06.2018** Bull. № 16

Mail address:

**630075, Novosibirsk, ul. B. Khmelnitskogo, 2, OOO  
"Ekostar-Nautekh"**

(72) Inventor(s):

**Ryabtsev Aleksandr Dmitrievich (RU),  
Nemkov Nikolaj Mikhajlovich (RU),  
Titarenko Valerij Ivanovich (RU),  
Kotsupalo Natalya Pavlovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu  
"Ekostar-Nautekh" (OOO) "Ekostar-Nautekh"  
(RU)**

(54) **METHOD FOR OBTAINING LITHIUM HYDROXIDE MONOHYDRATE FROM ALCOHOLS AND THE PLANT FOR ITS IMPLEMENTATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in chemical industry. Method for obtaining high purity hydroxide monohydrate from natural lithium-containing brines involves the preparation of the primary lithium concentrate, the solution of lithium chloride, by means of sorption lithium enrichment of the brines. Primary lithium concentrate is concentrated and purified from calcium and magnesium impurities. Concentration is carried out first by reverse osmosis, then by electrodialysis, followed by thermal pre-vaporization in order to salt out the NaCl and KCl impurities. Evaporated solution of lithium chloride is diluted until the productive makeup solution with the LiCl concentration of 350–380 g/l is supplied to the anode circuit of the electrolysis cell. Electrolysis of the solution of lithium chloride is carried out at the current density of 1–4 kA/m<sup>2</sup> and at the constant concentration of LiCl in the anolyte of 115–125 g/l. LiOH solution, which is obtained as a result of the LiCl conversion, is

evaporated with the obtainment of LiOH·H<sub>2</sub>O. Mother liquor, while simultaneously passing carbon dioxide, is used for reagent purification of the reverse osmosis concentrate from calcium and magnesium. Deep purification from calcium and magnesium is carried out by means of ion exchanging using the Lewatit-208-TP ionite in the Li form with the two-stage regeneration of spent ionite. Anodic chlorine is trapped using the urea solution in order to produce hydrochloric acid for acid regeneration of ionite. Transferring of ionite from the H<sup>+</sup> form into the Li<sup>+</sup> form is carried out using the mother liquor LiOH after separation of LiOH·H<sub>2</sub>O crystals. Excess chlorine is trapped using the NaOH solution in order to obtain the commercial sodium hypochlorite.

EFFECT: invention allows to increase the productivity of the process for the production of lithium hydroxide monohydrate with the simultaneous increase in the purity of the product obtained, and to avoid the waste formation.

R U 2 6 5 6 4 5 2 C 2

R U 2 6 5 6 4 5 2 C 2

Область техники

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

Уровень техники

5 Известен способ получения гидроксида лития из рассолов, содержащих галогениды лития, щелочных и щелочноземельных металлов, после их концентрирования в естественных условиях с отделением большей части хлоридов натрия и калия и осаднением кальция и магния при  $\text{pH}=10.5-11.5$ . Концентрированный раствор, содержащий до 2-7% лития, после очистки от кальция и магния поступает на электролиз, 10 который осуществляется в электролизере с катионообменной мембраной Nafion, отделяющей анолит от католита, где происходит переход ионов лития в катодную камеру с образованием LiOH. Процесс сопровождается выделением хлора и водорода.

Для получения моногидрата гидроксида лития высокой чистоты производят кристаллизацию его из раствора католита, в котором содержание примесных катионов 15 не превышает 0.5%. Маточный раствор, полученный после упаривания католита и отделения LiOH·H<sub>2</sub>O, подвергают карбонизации диоксидом углерода для осаждения карбоната лития высокой чистоты, примесь хлора в котором составляет не более 0.005%. Выделяющиеся хлор и водород, вступая во взаимодействие, образуют соляную кислоту, которая в результате обменной реакции с высокочистым моногидратом гидроксида 20 лития образует хлорид лития для получения высокочистого металлического лития [1].

Недостатками данного способа является многоступенчатое получение раствора хлорида лития, поступающего на электролиз, что возможно только в условиях аридного климата по галургической технологии с постадийным отделением хлоридов натрия и 25 калия и химическим осаждением примесей кальция и магния. Полученные растворы хлорида лития требуют дальнейшего концентрирования уже с помощью погружного горения, повторного осаждения примесей Ca и Mg с помощью LiOH и Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Таким образом, необходимо дважды использовать химическую очистку и многократно фильтровать концентрируемый рассол.

30 Для рассолов с высоким содержанием кальция и магния, до 50-70% от суммы солей, какими являются рассолы Сибирской платформы, использование галургической технологии невозможно из-за не фильтруемой массы осадка солей магния и кальция.

Для рассолов, обогащенных кальцием и магнием, разработана технология сорбционного обогащения по литию с получением первичного литиевого концентрата - раствора хлорида лития и установка для его получения [2]. В способе [2] 35 предусматривается сорбционное получение литиевого концентрата, но в установке отсутствует конвертер для получения раствора LiOH из раствора хлорида лития.

Наиболее близким техническим решением является способ сорбционного извлечения лития для получения гидрооксида лития из рассолов и установка для его осуществления 40 (пат. Ru 2193008) [3]. Способ, включающий получение раствора хлорида лития, осуществляют в U-образной колонне путем селективной сорбции хлорида лития из рассолов и десорбции LiCl водой с последующим концентрированием раствора LiCl в той же колонне путем многократной обработки насыщенного литием сорбента на стадии сорбции обратными растворами LiCl от предыдущей десорбции. Для селективной сорбции LiCl используют гранулированный сорбент на основе двойного 45 соединения алюминия, лития - LiCl·2Al(OH)<sub>3</sub>·mH<sub>2</sub>O с дефицитом лития в его составе [4]. Десорбцию LiCl с насыщенного сорбента осуществляют при соотношении объема циркулирующего раствора к объему сорбента, равного 1.5:1.0. Десорбция LiCl

оборотными растворами хлорида лития позволяет повысить концентрацию LiCl с 0.5-3.0 кг/м<sup>3</sup> до 11.0-17.0 кг/м<sup>3</sup>. Концентрированный раствор LiCl подвергают ионообменной очистке от примесей Ca и Mg на катионите КУ-2 в Li - форме с последующей его регенерацией раствором хлорида лития. Полученный очищенный раствор LiCl поступает на стадию электрохимической конверсии для получения раствора LiOH. Выделяющиеся на аноде хлор абсорбируют в присутствии мочевины маточным раствором после кристаллизации LiOH·H<sub>2</sub>O.

Анолит после электролиза хлорида лития направляют на стадию обессоливания до концентрации LiCl, равной 0.5-3.0 кг/м<sup>3</sup>, который используют на стадии десорбции лития с сорбента. Все перечисленные операции осуществляют в одной U-образной колонне, заполненной гранулированным сорбентом на основе LiCl·2Al(OH)<sub>3</sub>·mH<sub>2</sub>O селективным к литию. Колонна снабжена устройством для реверсивной циркуляции промывочной жидкости и обводной системой для возврата десорбирующей жидкости в зону десорбции. Все процессы осуществляются в ступенчато-противоточном режиме. Установка включает так же колонну, заполненную катионитом КУ-2 в Li-форме для очистки раствора хлорида лития, от примесей Ca и Mg. Раствор хлорида лития после очистки и концентрирования до 70-100 г/м<sup>3</sup> используют на стадии регенерации катионита.

Установка для конверсии хлорида лития в гидроксид состоит из мембранного электролизера и электродиализатора - обессоливателя фильтр-прессного типа для получения обессоленного раствора, абсорбера для улавливания хлора, а также кристаллизатора для получения LiOH·H<sub>2</sub>O и центрифуги для отделения кристаллов от маточного рассола, используемого для поглощения хлора. Процесс конверсии LiCl в LiOH осуществляют в электролизере, работающем в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.25-0.95 кА/м<sup>2</sup>, куда подают раствор хлорида лития 18 кг/м<sup>3</sup>.

Полученный раствор гидроокиси лития концентрируют до 60-80 кг/м<sup>3</sup>. Анолит с содержанием LiCl 6.5-6.7 кг/м<sup>3</sup> подвергают обессоливанью до 0.5-3.0 кг/м<sup>3</sup> LiCl.

Электролизер для конверсии хлорида лития имеет анод из коррозионно-стойкого материала, в качестве которого использовали платину или титан с покрытием из иридия или платины, а в качестве катода применяли нержавеющую сталь. Электролизер снабжен промежуточными электродами, выполненными из иридированной титановой фольги, и мембранами МК-40 или МК-41. Хлор, выделяющийся на аноде в процессе электролиза, направляют в газоотделитель, а затем в абсорбер для его поглощения маточным раствором после кристаллизации LiOH·H<sub>2</sub>O. Избыток хлора улавливают исходным бромсодержащим рассолом, где осуществляется окисление бромид-иона до элементарного брома, газообразный бром отдувают и конденсируют до жидкого состояния. Этот способ и установка для его осуществления приняты в качестве прототипа [3].

Недостатками способа являются:

1) концентрирование раствора хлорида лития непосредственно в сорбционно-десорбционной колонне, что приводит к получению раствора хлорида лития с концентрацией не выше 16-18 кг/м<sup>3</sup>;

2) получение разбавленных растворов LiOH в связи с большим переносом воды при электролизе низко концентрированных растворов LiCl;

3) низкая плотность тока вследствие использования в процессе электрохимической конверсии разбавленных растворов хлорида лития и как следствие низкая производительность процесса;

4) производимый продукт характеризуется повышенным содержанием примесей натрия и калия.

Указанные недостатки могут быть устранены реализацией следующих технических решений, заложенных в основу заявляемого способа:

- 5 - глубокое концентрирование первичного литиевого концентрата перед электрохимической конверсией, что достигается комбинированным методом: обратнoосмотическим до общего солесодержания  $60 \text{ кг/м}^3$  [5] в сочетании с электродиализным до  $190\text{-}205 \text{ кг/м}^3$  по LiCl и термическим до  $450 \text{ кг/м}^3$  по LiCl;
- 10 - очистка обратнoосмотического литиевого концентрата от примесей Ca и Mg реагентным методом;
- глубокая ионообменная очистка электродиализного литиевого концентрата от кальция и магния;
- удаление примесей в виде NaCl и KCl при глубоком термическом концентрировании;
- 15 - реагентная очистка анолита от сульфат-ионов;
- ведение процесса электролиза при плотности тока  $1\text{-}4 \text{ кА/м}^2$ , что позволяет поддерживать в циркулирующем анолите концентрацию LiCl на уровне  $115\text{-}125 \text{ кг/м}^3$  и выше.

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

Сущность изобретения

25 Технический результат достигается при получении первичного литиевого концентрата в колоннах с неподвижным слоем сорбента, причем одна колонна работает в режиме сорбции, другая - в режиме десорбции LiCl с получением литиевого концентрата с содержанием LiCl -  $4\text{-}6 \text{ кг/м}^3$  и  $\sim 2\text{-}4 \text{ кг/м}^3$  MgCl<sub>2</sub> и CaCl<sub>2</sub>.

30 Технический результат достигается тем, что первичный литиевый концентрат сначала подвергают обратнoосмотическому концентрированию с получением потока деминерализованной воды и потока обратнoосмотического концентрата с общей минерализацией  $50\text{-}60 \text{ кг/м}^3$ . Обратнoосмотический литиевый концентрат подвергают очистке от кальция и магния с переводом их в нерастворимые соединения с использованием в качестве реагентов гидроксида лития и углекислого газа.

35 Образующуюся твердую фазу отделяют от раствора хлорида лития с концентрацией  $45\text{-}55 \text{ кг/м}^3$  LiCl.

40 Технический результат достигается тем, что обратнoосмотический литиевый концентрат после подкисления соляной кислотой до pH=6.0-6.5 подвергают электродиализному концентрированию при плотности тока  $210\text{-}220 \text{ А/м}^2$  с получением потока диализата с содержанием хлорида лития на уровне  $10\text{-}14 \text{ кг/м}^3$  и потока электродиализного литиевого концентрата с содержанием LiCl  $190\text{-}205 \text{ кг/м}^3$ . Поток диализата смешивают с потоком первичного литиевого концентрата, поступающего на обратнoосмотическое концентрирование. Поток электродиализного концентрата 45 подвергают глубокой очистке от примесей кальция и магния на ионите Lewatit 208-TP в Li-форме с последующей двухстадийной регенерацией отработанного ионита: сначала обработкой 2N раствором соляной кислоты, затем обработкой 2N раствором LiOH.

Отработанный солянокислый раствор, содержащий  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{LiCl}$  направляют на операцию карбонатно-щелочной очистки, смешивая с потоком исходного обратнoосмотического концентрата. Отработанный щелочной регенерат доукрепляют добавкой моногидрата гидроксида лития до исходной концентрации  $\text{LiOH}$ .

5 Технический результат достигается тем, что электродиализный литиевый концентрат, прошедший стадию ионообменной очистки, подвергают термическому упариванию до концентрации  $\text{LiCl}$   $450 \text{ кг/м}^3$  с одновременным высаливанием хлоридов натрия и калия и их отделением. Упаренный раствор хлорида лития разбавляют до содержания 350-  
10  $380 \text{ кг/м}^3$  и используют в качестве продуктивного подпиточного раствора хлорида лития в анолит на операцию электрохимической конверсии  $\text{LiCl}$  в  $\text{LiOH}$ .

Технический результат достигается тем, что электрохимическую конверсию  $\text{LiCl}$  в  $\text{LiOH}$  проводят в мембранном электролизере при плотности тока  $1-4 \text{ кА/м}^2$  и по рабочей  
15 концентрации хлорида лития в анолите  $115-125 \text{ кг/м}^3$ . Для увеличения производительности процесса концентрация  $\text{LiCl}$  может быть повышена до  $150-200 \text{ кг/м}^3$ . Отработанный анолит подвергают реагентной очистке (использовали хлорид бария) от сульфат-ионов и смешивают с потоком электродиализного литиевого концентрата.

20 Технический результат достигается тем, что для поддержания указанного уровня концентрации  $\text{LiCl}$  в анолите, продуктивный подпиточный раствор хлорида лития подают в циркуляционный анодный контур конверсионной электрохимической системы. При этом содержание  $\text{LiOH}$  в полученном на операции электрохимической конверсии раствора гидроксида лития поддерживают в пределах  $50-80 \text{ кг/м}^3$ .

25 Технический результат достигается тем, что поток отработанного маточного раствора, образующегося в результате упаривания и кристаллизации  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , используют в качестве реагента на операции карбонатно-щелочной очистки обратнoосмотического литиевого концентрата от примесей кальция и магния.

30 Технический результат достигается тем, что полученные кристаллы  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , выводимые с операции упаривания, промывают в режиме противотока деминерализованной водой с операции обратнoосмотического концентрирования и сушат под разряжением в замкнутой системе.

35 Технический результат достигается тем, что часть анодного хлора абсорбируют водным раствором карбамида с получением соляной кислоты для подкисления обратнoосмотического литиевого концентрата, прошедшего карбонатно-щелочную очистку от  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$ , и для кислотной регенерации ионита Lewatit 208-TP.

40 Технический результат достигается тем, что избыточное количество хлора улавливается гидроксидом натрия с получением раствора гипохлорита натрия, используемого в качестве товарного продукта или в качестве реагента для получения гипохлорита кальция при комплексной переработке исходного раствора.

45 Технический результат состоит в том, что установка для реализации способа дополнительно содержит обратнoосмотический концентратор-опреснитель, реактор с мешалкой для реагентной очистки обратнoосмотического литиевого концентрата, фильтр-пресс для отделения осадка и емкость для сбора очищенного обратнoосмотического литиевого концентрата; электродиализный концентратор для концентрирования очищенного от примесей обратнoосмотического литиевого концентрата, две ионообменные колонны для глубокой очистки электродиализного концентрата, емкость с раствором соляной кислоты, емкость с раствором гидроксида

лития, выпарной аппарат для глубокого упаривания электродиализного концентрата, охлаждаемую емкость с мешалкой для кристаллизации выпавших солей NaCl и KCl и фильтр для их отделения, смеситель для приготовления подпиточного раствора в анолит при электрохимической конверсии хлорида в гидроксид лития: шнековый противоточный промыватель кристаллов  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; вакуумную сушилку и фасовочную машину для моногидрата гидроксида лития, а также дополнительные емкости при регенерации ионита, абсорбер для абсорбции хлора раствором карбамида при получении соляной кислоты; абсорбер для абсорбции избыточного хлора раствором гидроксида натрия и емкости для сбора соляной кислоты и гипохлорита натрия.

Технический результат достигается также тем, что аппараты в составе установки, соединенные между собой трубопроводами, газоходами и арматурой, обеспечивают возможность ее непрерывной работы, а именно: обратноосмотический концентратор-опреснитель связан патрубком подачи питающего раствора через насос с баком приема и подачи первичного литиевого концентрата, патрубком вывода обратноосмотического литиевого концентрата с реактором для карбонатно-щелочного осаждения кальция и магния, патрубком вывода деминерализованной воды с приемно-расходной емкостью пресной воды; реактор с мешалкой для реагентной очистки обратноосмотического литиевого концентрата соединен через насос с входным патрубком фильтр-пресса, а также с источником углекислого газа, с патрубками вывода отработанных регенерационных растворов, через насос с баком приема и расхода католита; сборник очищенного от кальция и магния обратноосмотического литиевого концентрата соединен через насос с входным патрубком диализного тракта электродиализного концентратора-опреснителя и с выходным патрубком диализного тракта электродиализного концентратора-опреснителя, баком приема и подачи первичного литиевого концентрата, емкостью для приема и расхода регенерационной соляной кислоты и баком для приема и расхода производимого раствора соляной кислоты; бак приема и расхода электродиализного литиевого концентрата соединен с выходным патрубком концентрационного тракта электродиализного концентратора-опреснителя и через насос и арматуру с патрубками для входа очищенного потока; ионообменные колонны, соединены между собой патрубками для входа очищаемого потока электродиализного литиевого концентрата, патрубками для входа регенерационных растворов, которые через насосы также соединены с емкостью для приема и расхода соляной кислоты и емкостью для приготовления раствора гидроксида лития и патрубками для выхода отработанных регенерационных растворов, которые соединены с реактором для карбонатно-щелочного осаждения кальция и магния и емкостью для приготовления раствора гидроксида натрия, патрубками для выхода очищенного электродиализного концентрата, которые, в свою очередь, соединены с емкостью для приема и расхода очищенного электродиализного концентрата; емкость для приготовления раствора гидроксида лития соединена с приемно-расходной емкостью пресной воды и дозатором моногидрата гидроксида лития; охлаждаемая емкость с мешалкой для кристаллизации хлоридов натрия и калия из глубоко очищенного литиевого концентрата соединена с выходным патрубком глубоко упаренного литиевого концентрата выпарного агрегата для упаривания очищенного электродиализного литиевого концентрата, через пульповый насос и друк-фильтр с емкостью для приема и расхода очищенного от кристаллов NaCl и KCl глубоко упаренного литиевого концентрата, через насосы и смеситель для приготовления продуктивного подпиточного раствора хлорида лития соединены с емкостью для приема и расхода конденсата операций упаривания и емкостью для приема и расхода продуктивного подпиточного



раствора хлорида лития.

Технический результат состоит также в осуществлении электрохимической конверсии в мембранном электролизере путем постоянной подпитки анолита подпиточным раствором LiCl и поступлением католита в бак приема католита; электролизер соединен с баком приема и расхода католита через насос с патрубком входа католита выпарного аппарата для упаривания католита с выходным патрубком католита и газоотделителя катодного тракта, а также с переливным патрубком кристаллизатора моногидрата гидроксида лития и патрубком выхода фугата из центрифуги для отделения кристаллов моногидрата гидроксида лития от маточного раствора упаренного католита; шнековый противоточный промыватель своим загрузочным бункером посредством транспортера связанный с разгрузочным люком центрифуги для отделения кристаллов моногидрата гидроксида лития от маточного раствора, соединен выходным патрубком промывной жидкости через насос с емкостью для приема и расхода конденсата операций упаривания, а выходным патрубком промывной жидкости соединен со сборником промывного раствора, который через насос соединен с баком приема и расхода католита; сушилка вакуумная для сушки кристаллов моногидрата гидроксида лития связана своим загрузочным бункером с разгрузочным устройством шнекового противоточного промывателя кристаллов  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , своим устройством выгрузки с фасовочной машиной, а своим патрубком для выхода газовой фазы с источником разрежения; реактор для осаждения сульфат-ионов из отработанного потока анолита соединен с патрубком выхода анолита из газоотделителя анолитного тракта и баком анолита, через насос и друк-фильтр с емкостью для приема и расхода очищенного электродиализного литиевого концентрата, а посредством трубопровода через арматуру с источником раствора хлорида бария.

Технический результат достигается также утилизацией анодного хлора путем абсорбции части хлора водным раствором карбамида, а избыток хлора путем абсорбции водным раствором гидроксида натрия для этого: выхлоп вентилятора вентилатора системы утилизации анодного хлора посредством газоходов соединен с атмосферой через сдувочный патрубок для удаления избыточной газовой фазы из очищенного газового потока и напрямую с патрубком входа очищенного от хлора эжектирующего потока газоздушного эжектора, всасывающий патрубок которого соединен с патрубком выхода хлора анодного газоотделителя, а выходной патрубок хлоргазовой смеси посредством газоходов через регулируемые задвижки соединен с патрубками входа в абсорберы очищенного хлоргазового потока, а выходные патрубки для выхода очищенного от хлора газового потока соединены посредством газоходов с всасом вентилятора, образуя таким образом замкнутый контур циркуляции эжектирующего хлора газового потока; циркуляционный бак абсорбата для утилизации анодного хлора путем абсорбции водным раствором, содержащим карбамид, соединен с дозатором концентрированного раствора карбамида; бак для приема и расхода производимого раствора соляной кислоты соединен с патрубком входа абсорбента в абсорбер для утилизации анодного хлора путем абсорбции водным раствором, содержащим карбамид, и входным патрубком циркуляционного насоса; циркуляционный бак щелочного абсорбента соединен посредством трубопроводов: с приемно-расходной емкостью пресной воды и источником раствора гидроксида натрия, через насос и холодильник с патрубком входа щелочного абсорбента в абсорбер для утилизации избыточного анодного хлора, с патрубком выхода щелочного абсорбента из абсорбера для утилизации избыточного анодного хлора и посредством трубопровода и арматуры с емкостью товарного раствора гипохлорита натрия.

## Перечень чертежей

Фиг. 1. Технологическая схема способа получения моногидрата гидроксида лития из природных рассолов.

Фиг. 2. Аппаратурная схема установки для реализации заявляемого способа.

5 Перечень обозначений оборудования, представленного на фиг. 2

1. Устройство для получения первичного литиевого концентрата.

2. Приемно-расходная емкость с пресной водой (источник пресной воды).

3. Источник природного рассола.

4. Бак приема и подачи первичного литиевого концентрата.

10 5. Насос для подачи литиевого концентрата на обратноосмотическое концентрирование.

6. Устройство обратноосмотического концентрирования первичного литиевого концентрата.

7. Реактор для карбонатно-щелочного осаждения кальция и магния.

15 8. Источник углекислого газа.

9. Насос для подачи суспензии на фильтрацию.

10. Фильтр-пресс для отделения осадка от очищенного обратноосмотического литиевого концентрата.

11. Поддон для приема осадка из фильтр-пресса.

20 12. Приемно-расходная емкость очищенного от кальция и магния обратноосмотического литиевого концентрата.

13. Насос для подачи очищенного обратноосмотического литиевого концентрата.

14. Электродиализный концентратор-опреснитель.

15. Бак приема и расхода электродиализного литиевого концентрата.

25 16. Насос для подачи электродиализного литиевого концентрата на ионообменную очистку от кальция и магния.

17. Ионообменная колонна, заполненная ионообменной смолой Lewatit 208-TP в литий-форме.

18. Емкость для приема и расхода регенерационного раствора соляной кислоты.

30 19. Насос для подачи раствора соляной кислоты на регенерацию ионообменной смолы.

20. Дозатор моногидрата гидроксида лития.

21. Емкость для приготовления раствора гидроксида лития.

22. Насос для подачи раствора гидроксида лития в ионообменную колонну.

35 23. Емкость для приема и расхода очищенного электродиализного литиевого концентрата.

24. Насос для подачи очищенного электродиализного концентрата.

25. Выпарной агрегат для упаривания очищенного электродиализного литиевого концентрата.

40 26. Охлаждаемая емкость с мешалкой для кристаллизации хлоридов натрия и калия из глубоко упаренного литиевого концентрата.

27. Друк-фильтр для отделения кристаллов NaCl и KCl от упаренного электродиализного литиевого концентрата.

28. Поддон для сбора кристаллов NaCl и KCl.

45 29. Емкость для приема и расхода очищенного от кристаллов NaCl и KCl глубоко упаренного литиевого концентрата.

30. Насос для подачи очищенного от кристаллов NaCl и KCl глубоко упаренного литиевого концентрата на приготовление продуктивного раствора хлорида лития.

31. Холодильник-конденсатор сокового пара операции упаривания очищенного электродиализного литиевого концентрата.
32. Источник оборотной охлаждающей воды.
33. Источник греющего пара.
- 5 34. Емкость приема и расхода конденсата операций упаривания.
35. Насос для подачи конденсата упаривания на смешение с упаренным электродиализным литиевым концентратом.
36. Смеситель для приготовления продуктивного подпиточного раствора хлорида лития.
- 10 37. Емкость для приема и расхода продуктивного подпиточного раствора хлорида лития.
38. Насос для подачи продуктивного подпиточного раствора хлорида лития на электролиз.
39. Мембранный электролизер.
- 15 40. Циркуляционный бак католита.
41. Циркуляционный бак анолита.
42. Циркуляционный насос католита.
43. Циркуляционный насос анолита.
44. Газоотделитель катодного водорода.
- 20 45. Газоотделитель анодного хлора.
46. Газовоздушный эжектор анодного хлора.
47. Абсорбер для утилизации анодного хлора путем абсорбции водным раствором, содержащим карбамид.
48. Задвижка регулируемая для подачи анодного хлора в систему утилизации анодного хлора путем абсорбции раствором, содержащим карбамид.
- 25 49. Емкость для приготовления раствора карбамида.
50. Насос для подачи раствора карбамида на абсорбцию хлора.
51. Дозатор концентрированного раствора карбамида.
52. Абсорбер для утилизации избыточного анодного хлора.
- 30 53. Задвижка, регулируемая для подачи избыточного анодного хлора в систему утилизации.
54. Холодильник абсорбента.
55. Насос для подачи раствора гидроксида натрия на абсорбцию хлора.
56. Емкость для приготовления раствора гидроксида натрия.
- 35 57. Вентагрегат системы утилизации анодного хлора путем абсорбции водным раствором, содержащим карбамид.
58. Емкость сбора товарного раствора гипохлорита натрия
59. Источник концентрированного раствора гидроксида натрия.
60. Бак для приема и расхода производимого раствора соляной кислоты.
- 40 61. Насос для подачи соляной кислоты на регенерацию ионита и нейтрализацию очищенного от кальция и магния обратноосмотического литиевого концентрата.
62. Выпарной аппарат для упаривания католита.
63. Кристаллизатор моногидрата гидроксида лития.
64. Центрифуга для отделения кристаллов  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  от маточного раствора.
- 45 65. Холодильник - конденсатор сокового пара операции упаривания католита.
66. Бак приема и расхода католита.
67. Насос для подачи католита на упаривание.
68. Шнековый противоточный промыватель кристаллов  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

69. Сборник отработанного промывного раствора.

70. Насос для подачи промывного раствора в бак приема и расхода католита.

71. Сушилка вакуумная для сушки  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

72. Источник разрежения.

5 73. Фасовочная машина.

74. Реактор для осаждения сульфат-ионов из отработанного потока анолита.

75. Источник раствора хлорида бария.

76. Насос для подачи анолита на фильтрацию и отделения осадка сульфата бария.

77. Друк-фильтр для отделения кристаллов сульфата бария от анолита.

10 78. Поддон для сбора осадка сульфата бария.

79. Приемник маточного рассола.

80. Пульповый насос.

81. Сдувочный патрубкок для удаления избыточной газовой фазы из очищенного газового потока

15 82. Транспортёр для подачи отцентрифугированных кристаллов  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  в шнековый противоточный промыватель.

83. Пульповый насос для подачи пульпы кристаллов  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  в центрифугу.

20 Реализация предлагаемого изобретения осуществляется, в соответствии с технологической схемой способа получения моногидрата гидроксида лития из природных рассолов (Фиг. 1), как описано в примере практической реализации способа.

Установка для получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из природных литийсодержащих рассолов, аппаратная схема которой представлена на фиг. 2, работает следующим образом. Природный рассол из источника природного рассола (3) и пресная вода из приемно-расходной емкости пресной воды (2) поступают

25 в устройство для получения первичного литиевого концентрата (1), представляющее собой сорбционно-десорбционный модуль с неподвижным слоем селективного к литию гранулированного сорбента ДГАЛ-С1. Отработанный природный рассол поступает в приемник отработанного рассола (79), а получаемый первичный литиевый концентрат,

30 содержащий  $\text{LiCl}$  на уровне  $4-6 \text{ кг/м}^3$  и  $\text{CaCl}_2+\text{MgCl}_2$  на уровне  $2-4 \text{ кг/м}^3$  поступает в бак приема и подачи первичного литиевого концентрата (4). Из бака (4) насосом (5) первичный литиевый концентрат подают в устройство обратноосмотического концентрирования - обессоливания (6), образуя поток обратноосмотического литиевого концентрата (обратноосмотический солевой раствор с общей минерализацией  $50-60$

35  $\text{кг/м}^3$ ), направляемого в реактор для карбонатно-щелочной очистки от кальция и магния (7), и поток диализата (деминерализованная вода), поступающий в емкость (2). Удаление кальция и магния из обратноосмотического литиевого концентрата осуществляется путем перевода их в нерастворимые соединения  $\text{CaCO}_3$  и  $3\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в

40 процессе перемешивания обратноосмотического литиевого концентрата с дозируемыми реагентами: каталита (раствора  $\text{LiOH}$ ), подаваемого насосом (67) из емкости для приготовления раствора гидроксида лития (56) и углекислого газа, поступающего из

45 источника углекислого газа (8). Образовавшуюся в реакторе (7) суспензию насосом (9) подают на фильтрацию в фильтр-пресс (10) для отделения осадка от раствора. Периодически осадок выгружают из фильтр-пресса в поддон (11), а фильтрат, представляющий собой раствор  $\text{LiCl}$  концентрацией  $45-55 \text{ кг/м}^3$ , направляют в приемно-расходную емкость очищенного от кальция и магния обратноосмотического литиевого концентрата (12), откуда насосом (13) подают на вход электродиализного

концентратора-опреснителя (14), генерирующего путем поддержания плотности тока в пределах  $210-220 \text{ A/m}^2$  поток электродиализного литиевого концентрата (содержание  $\text{LiCl}$   $190-205 \text{ кг/м}^3$ ), направляемого в бак приема и расхода электродиализного литиевого концентрата (15) и потока диализата (раствор  $\text{LiCl}$  с концентрацией  $10-14 \text{ кг/м}^3$ ), направляемого в емкость (4).

Электродиализный литиевый концентрат из бака (15) насосом (16) подают для глубокой очистки от кальция и магния на вход ионообменных колонн 17-1 и 17-2 (одна в работе, другая на регенерации), заполненных смолой Lewatit 208-TP в Li-форме.

Глубоко очищенный от примесей электродиализный литиевый концентрат сливают в емкость для приема и расхода очищенного электродиализного литиевого концентрата (23) для декарбонизации путем подкисления до  $\text{pH}=6,0-6,5$ . Регенерацию отработанного ионита осуществляют в два этапа. На первом этапе путем обработки раствором соляной кислоты, подаваемой в колонну (17) насосом (19) из емкости приема и расхода регенерационной соляной кислоты (18) и сливая отработанный кислотный регенерат в реактор (7). На втором этапе обработкой раствором гидроксида лития, подаваемого в колонну (17) насосом (22) из емкости для приготовления раствора гидроксида лития (21) путем растворения моногидрата гидроксида лития, подаваемого дозатором (20). Раствор регенерационной соляной кислоты производят в абсорбере для утилизации анодного хлора (47) путем абсорбции водным раствором, содержащим карбамид, и направляют в емкость (18) из бака для приема и расхода производимого раствора соляной кислоты (60).

Очищенный и декарбонизированный электродиализный литиевый концентрат из емкости (23) насосом (24) подают в выпарной аппарат (25) на упаривание греющим паром, поступающим из источника греющего пара (33). Отходящий в процессе упаривания очищенного электродиализного литиевого концентрата соковый пар конденсируют в холодильнике-конденсаторе сокового пара операции упаривания очищенного электродиализного литиевого концентрата (31), охлаждаемого водой, поступающей из источника оборотной охлажденной воды (32). Образующийся при упаривании конденсат (деминерализованная вода) собирают в емкость приема и расхода конденсата операций упаривания (34), который насосом (35) подают на приготовление раствора  $\text{LiOH}$  в емкость (21), на приготовление абсорбционного раствора в емкость для приготовления раствора карбамида (49), в смеситель для приготовления продуктивного подпиточного раствора хлорида лития (36) и шнековый противоточный промыватель кристаллов  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (68). Избыток конденсата направляют в емкость

(2). Глубоко упаренный (до содержания  $\text{LiCl}$   $450 \text{ кг/м}^3$ ) очищенный электродиализный литиевый концентрат сливают в охлаждаемую емкость с мешалкой для кристаллизации хлоридов натрия и калия, высаливаемых при упаривании. Образующуюся пульпу пульповым насосом (80) направляют в друк-фильтр (27) для отделения кристаллов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  от глубоко упаренного электродиализного литиевого концентрата. Кристаллы  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  периодически выгружают в поддон (28). Освобожденный от кристаллов  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  глубоко упаренный электродиализный литиевый концентрат подают в емкость для приема и расхода очищенного от кристаллов  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  глубоко упаренного литиевого концентрата (29), из которой насосом (30) направляют в смеситель для приготовления продуктивного подпиточного раствора хлорида лития концентрацией  $350-380 \text{ кг/м}^3$  и далее в емкость приема и расхода продуктивного подпиточного раствора хлорида лития (37), из которой насосом (38) подают в циркуляционный бак анолита

(41) для поддержания оптимальной концентрации хлорида лития в анолите на уровне 115-125 кг/м<sup>3</sup>. От концентрации LiCl в анолите зависит его электропроводность, что в конечном итоге сказывается на энергозатратах. Поэтому концентрация LiCl в анолите не должна быть ниже 110 кг/м<sup>3</sup>, так как это приводит к резкому снижению электропроводности. В тоже время содержание LiCl в анолите не должно быть выше 200 кг/м<sup>3</sup> во избежание загрязнения католита хлорид-ионами за счет молекулярного переноса LiCl через мембраны. Анолит с помощью насоса (43) циркулирует в контуре бак (41) - анолитные камеры мембранного электролизера (39) - газоотделитель анодного хлора (45) - бак (41). При этом часть анолита (отработанный поток) выводят из контура в реактор для осаждения сульфат ионов из отработанного потока анолита (74), в который дозируют раствор хлорида бария из источника раствора хлорида бария (75). Далее суспензию из реактора (74) насосом для подачи анолита и отделения осадка сульфата бария (76) направляют в друк-фильтр (77) и далее после отделения кристаллов BaSO<sub>4</sub> в емкость (23).

Катодит, образующийся в катодных камерах электролизера (39) при плотности тока 1-4 кА/м<sup>2</sup>, с помощью насоса (42) циркулирует в контуре: циркуляционный бак католита (40) - катодные камеры электролизера (39) - газоотделитель катодного водорода (44) - циркуляционный бак католита (40). Плотность тока 1-1.1 кА/м<sup>2</sup> является оптимальной с точки зрения минимизации суммарных энергозатрат, включающих затраты энергии на электролиз и на упаривание католита. Наиболее производительным является вариант получения LiOH·H<sub>2</sub>O упариванием католита с концентрацией LiOH 60 кг/м<sup>3</sup>, производимого при плотности тока 4 кА/м<sup>2</sup>. Для повышения удельной производительности площади поверхности мембран электролизного агрегата плотность тока также может быть повышена вплоть до 4 кА/м<sup>2</sup>. Часть потока католита постоянно выводят из контура в бак приема и расхода католита (66), из которого католит насосом (67) подают на упаривание в выпарной аппарат (62), снабжаемый греющим паром из источника греющего пара (33). Отходящий в процессе упаривания католита соковый пар конденсируют в холодильнике-конденсаторе (65), охлаждаемого водой, поступающей из источника оборотной охлаждающей воды (32).

Упаренный католит поступает в кристаллизатор моногидрата гидроксида лития (63). Образующуюся в кристаллизаторе (63) пульпу кристаллов моногидрата гидроксида лития пульповым насосом (83) направляют в центрифугу для отделения кристаллов LiOH·H<sub>2</sub>O от маточного раствора (64). Фугат операции центрифугирования (католит) сливают в бак приема и расхода католита (66) и подают на упаривание насосом (67), кристаллы LiOH·H<sub>2</sub>O транспортером (82) направляют в шнековый противоточный промыватель кристаллов LiOH·H<sub>2</sub>O (68), в котором потоком конденсата производят отмывку кристаллов от маточного раствора. Отработанный промывной раствор сливают в сборник отработанного промывного раствора, из которого насосом (70) перекачивают в бак (66). Отмытые кристаллы LiOH·H<sub>2</sub>O поступают в вакуумную сушилку (71), соединенную с источником разрежения (72), выделенные кристаллы LiOH·H<sub>2</sub>O направляют на фасовку в фасовочную машину (73).

Катодный водород из газоотделителя (44) выводят на утилизацию в систему получения тепловой энергии. Анодный хлор из газоотделителя через эжектор (46) поступает в систему его утилизации, представляющего собой замкнутый контур. При этом одну

часть хлоргазового потока через регулируемую задвижку (48) направляют в абсорбер для утилизации анодного хлора путем противоточной абсорбции водным раствором карбамида (47), циркулирующего с помощью насоса (50) в контуре: входной патрубков абсорбента в абсорбере (47) - выходной патрубков абсорбента в абсорбере (47) - емкость для приготовления раствора карбамида (49). Образующийся при абсорбции хлора раствор соляной кислоты выводят в бак для приема и расхода производимого раствора соляной кислоты (60), которую используют для кислотной регенерации ионита и декарбонизации подкислением до pH 6,0-6,5 очищенного от кальция и магния обратнoосмотического литиевого концентрата перед его электродиализным концентрированием. Подпитку карбамида в потоке абсорбента осуществляют дозированием концентрированного раствора карбамида дозатором (51).

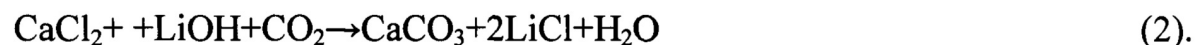
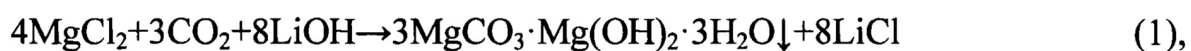
Другую часть хлоргазового потока через регулируемую задвижку (53) направляют в абсорбер для утилизации избыточного анодного хлора (52) путем его абсорбции раствором гидроксида натрия, циркулирующим с помощью насоса (55) через холодильник абсорбента (54) в контуре: входной патрубков абсорбента в абсорбере (52) - выходной патрубков абсорбента в абсорбере (52) - емкость для приготовления раствора гидроксида натрия (56). Образующийся при абсорбции избыточного анодного хлора раствор гипохлорита натрия выводят в емкость сбора товарного раствора гипохлорита натрия (58). Подпитку гидроксида натрия в поток абсорбента осуществляют подачей концентрированного раствора NaOH в емкость (56) из источника концентрированного раствора NaOH (59).

Очищенные от хлора в абсорберах (47) и (52) газовые потоки смешиваются и поступают на всас вентилятора (57), с помощью которого очищенный газовый поток направляется в эжектор (46) для удаления анодного хлора из анодного газоотделителя (46). При этом избыточное количество очищенной газовой фазы удаляется из системы в атмосферу через патрубок (81).

Предлагаемый способ получения гидроксида лития из природных рассолов демонстрируется конкретными примерами.

Пример 1. На стендовом сорбционно-десорбционном модуле с неподвижным слоем сорбента в колоннах, заполненных гранулированным сорбентом на основе  $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ , было получено 500 л первичного литиевого концентрата из рассола хлоридного кальциевого типа (месторождение Знаменское, Иркутская обл.). Составы исходных рассолов и первичного литиевого концентрата, а также составы литиевых концентратов приведены в таблице 1.

Первичный литиевый концентрат подвергли обратнoосмотическому концентрированию на пилотной установке, позволяющей получать концентрированный раствор, в котором сумма солей достигала ~60 г/л и деминерализованную воду (остаточное солесодержание <30 мг/л). Обратнoосмотический концентрат подвергли очистке от примесей Mg и Ca с использованием газообразного  $\text{CO}_2$  и раствора гидроксида лития, полученного из маточного раствора, произведенного в результате осаждения  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  после упаривания конверсионного раствора LiOH. Ниже приводятся реакции осаждения Mg и Ca:



При этом литиевый концентрат обогащается хлоридом лития (см. табл. 1, состав 4). Осадки карбонатов магния и кальция отделяли от раствора. Обратнoосмотический

литиевый концентрат подавали на электродиализное концентрирование в пятикамерный концентратор фильтр-прессного типа, снабженный мембранами МК-40 и МА-40. Процесс электродиализного концентрирования проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока  $2,0 \text{ А/дм}^2$  ( $200 \text{ А/м}^2$ ) до остаточного содержания солей в диализате  $12,3 \text{ г/л}$ . Диализат направляли на обратноосмотическое концентрирование. Электродиализный концентрат с содержанием солей  $197 \text{ г/л}$  (табл. 1, состав 5) подвергали ионообменной очистке от накопившихся в результате концентрирования примесей кальция и магния на ионите Lewatit 208-TP в Li форме. Концентрат пропускали через колонну, заполненную ионитом до проскока Mg и Ca. Отработанный ионит подвергали двухстадийной регенерации. Сначала проводили кислотную регенерацию соляной кислотой с получением регенерата - растворов хлорида магния, кальция и лития. Регенерат объединяли с первичным литиевым концентратом и подвергали реагентной очистке гидроксидом лития и углекислым газом. Lewatit 208-TP в  $\text{H}^+$  форме переводили в Li форму, пропуская через колонну раствор LiOH с концентрацией  $79 \text{ г/л}$ , полученный в результате электрохимической конверсии  $\text{LiCl} \rightarrow \text{LiOH}$ . При практической реализации предложенного способа в установке целесообразно иметь две колонны с ионитом Lewatit 208-TP: одна колонна, работающая на насыщение примесей Ca и Mg, другая - на регенерацию ионита. Электродиализный литиевый концентрат после ионообменной очистки имеет состав, приведенный в таблице 1 (состав б). Для дальнейшего концентрирования электродиализный концентрат подвергали очистке от Na и K путем термического доупаривания в 2-2.5 раза. В процессе упаривания электродиализного литиевого концентрата происходило высаливание NaCl и KCl. После отделения солей концентрат с содержанием LiCl  $450 \text{ г/л}$  разбавляли до  $350 \text{ г/л}$  и использовали в качестве подпитачного раствора анолита при электрохимической конверсии  $\text{LiCl} \rightarrow \text{LiOH}$ . Составы концентрата после термического упаривания и подпитывающего раствора приведены в таблице 1 (составы 7 и 8).

30

35

40

45



**Составы исходного рассола первичного литиевого концентрата и продуктов его подготовки к процессу электролиза**

№ п/п	Наименование рассола (концентрата)	Содержание, г/л						Σ солей
		LiCl	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub> (Mg)	CaCl <sub>2</sub> (Ca)	Br <sub>2</sub>	
1	Рассол хлоридного кальциевого типа (Иркутская обл.)	2.5	6.1	8.2	115	330	9.3	503
2	Первичный литиевый концентрат	6.45	0.4	1.1	2.3	2.8	-	12.4
3	Первичный литиевый концентрат после очистки	10.35	0.4	1.1	0.03 (0.008)	0.04 (0.014)	-	11.92
4	Солевой раствор после обратноосмотичес. конц-ия	51.75	2.0	5.5	0.15 (0.04)	0.20 (0.014)	-	59.6
5	Промежуточный концентрат после эд-концентрирования	197	7.6	20.9	0.57 (0.03)	0.76 (0.28)	-	226.8
6	Промежуточный концентрат после ионообменной очистки	200.2	2.5	7.0	0.030 (0.008)	0.055 (0.011)	-	209.8
7	Концентрат после термического упаривания	450	1.9 (0.74)	2.3 (1.2)	0.07 (0.017)	0.12 (0.043)	-	454.4
8	Подпиточный раствор LiCl	350	1.48 (0.58)	1.8 (0.93)	0.054 (0.013)	0.78 (0.030)	-	354.1

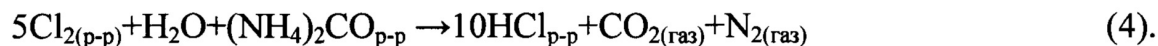
Электролиз раствора хлорида лития проводили двухтрактном электролизере, снабженным системой для циркуляции анолита, в которую подается подпиточный раствор (табл. 1, состав 8). Электролиз проводили при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> (1 кА/м<sup>2</sup>) и концентрации LiCl в циркулирующем анолите 120 г/л. При таком режиме получен раствор гидроксида лития 60 г/л. Соответственно при более высоких плотностях тока 30 и 40 А/дм<sup>2</sup> получают раствор LiOH 70 и 80 г/л. Раствор гидроксида лития упаривали до выпадения кристаллов LiOH·H<sub>2</sub>O и направляли в реактор-кристаллизатор. Кристаллы промывали деминерализованной водой, полученной в результате обратноосмотического концентрирования-обессоливания первичного литиевого концентрата. Промывку вели в четырех ступенчатом противоточном режиме и отжимом на центрифуге после каждой ступени промывки. В процессе промывания происходило удаление Na, K и хлор-иона до нормативного показателя, соответствующего требованиям к LiOH·H<sub>2</sub>O марки ЛГО-1. Сушку полученных партий LiOH·H<sub>2</sub>O осуществляли в вакуумном сушильном шкафу. Вещественный химический состав полученного образца LiOH·H<sub>2</sub>O приведен в табл. 2.

Вещественный химический состав полученного LiOH·H<sub>2</sub>O

Примеси	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
Содержание, масс%	0.1·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0.2·10 <sup>-3</sup>	≤0.1·10 <sup>-3</sup>	≤0.1·10 <sup>-3</sup>	≤0.1·10 <sup>-3</sup>	≤0.1·10 <sup>-3</sup>	0.6 <sup>*)</sup>
*) Из-за условий хранения продукт содержит CO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>								

Маточный раствор после отделения кристаллов LiOH·H<sub>2</sub>O использовали для очистки обратноосмотического концентрата от Ca и Mg.

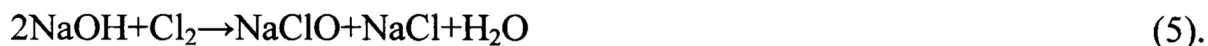
Пример 2. Образовавшийся в процессе электролиза хлор целесообразно использовать для получения соляной кислоты, которая необходима при регенерации ионита Lewatit 208-TP. С этой целью применяли двух ступенчатую абсорбцию хлора из хлорвоздушной смеси (содержание хлора 8% об.) 0.5N водным раствором карбамида. Процесс абсорбции описывается следующими реакциями:



Степень улавливания хлора составила 99.8%. Концентрация HCl в отработанном абсорбенте составила 2.8N, остаточное содержание хлораминов ниже 0.5%.

Во избежание образования побочных соединений, в частности хлораминов, получение более концентрированных растворов HCl (выше 3N) не целесообразно.

Пример 3. Избыток хлора, не используемого для получения соляной кислоты, подвергали утилизации путем его двух ступенчатой абсорбции из хлорвоздушной смеси с содержанием хлора 8% об. раствором гидроксида натрия с концентрацией 196 г/л. Процесс протекает по следующей химической реакции:



Степень улавливания хлора составила 99.9%. Образующийся раствор гипохлорита натрия (содержание NaOCl 125 г/л) может быть использован для подготовки питьевой воды или обеззараживания бытовых сточных вод. Если исходный рассол после получения первичного литиевого концентрата используется для комплексной переработки, то гипохлорит натрия может служить реагентом для получения нейтрального гипохлорита кальция - Ca(ClO)<sub>2</sub>.

## Источники информации

1. Патент ФРГ №2700748, 08.09.77.

2. Патент РСТ/RU 93/00279, 14.01.94.

3. Патент RU №2193008, 25.03.98. Оpubл. 20.11.02. Бюл. №32 (прототип).

4. Патент RU №2455063, 13.10.10.

5. Комплексная переработка минерализованных вод. Под общей редакцией акад. АН СССР А.Т. Пилепенко.

## (57) Формула изобретения

1. Способ получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из природных литийсодержащих рассолов, включающий получение первичного литиевого концентрата; очистку литиевого концентрата от примесей кальция и магния;

концентрирование очищенного раствора хлорида лития; электрохимическую конверсию раствора хлорида лития в раствор гидроксида лития мембранным электролизом; упаривание раствора гидроксида лития и кристаллизацию моногидрата гидроксида лития; утилизацию лития из маточного раствора операции кристаллизации  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ;

5 улавливание и утилизацию анодного хлора, отличающийся тем, что первичный литиевый концентрат, содержащий  $\text{LiCl}$  на уровне 4-6 кг/м, полученный в колоннах с неподвижным слоем сорбента, вначале подвергают обратноосмотическому концентрированию с получением потока деминерализованной воды и потока обратноосмотического солевого

10 раствора с общей минерализацией 50-60 кг/м<sup>3</sup>; затем полученный обратноосмотический солевой раствор очищают от кальция и магния переводом их в нерастворимые соединения с использованием в качестве реагентов гидроксида лития и углекислого газа и отделением образующейся твердой фазы от раствора хлорида лития с

15 концентрацией 45-55 кг/м<sup>3</sup> фильтрацией; полученный в результате очистки от кальция и магния раствор хлорида лития после подкисления соляной кислотой до значения pH 6,0-6,5 подвергают электродиализному концентрированию при плотности тока 210-220 А/м<sup>2</sup> с получением потока диализата с содержанием  $\text{LiCl}$  на уровне 10-14 кг/м<sup>3</sup> и потока электродиализного литиевого концентрата с содержанием  $\text{LiCl}$  190-205 кг/м<sup>3</sup>; поток

20 диализата смешивают с потоком поступающего на операцию обратноосмотического концентрирования первичного литиевого концентрата; поток электродиализного литиевого концентрата глубоко очищают от остаточного количества кальция и магния на ионите Lewatit-208-TP в Li-форме с последующей двух стадийной регенерацией отработанного ионита вначале обработкой 2,0 N раствором соляной кислоты, затем

25 обработкой 2,0 N раствором гидроксида лития; отработанный солянокислый регенерат, содержащий  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{LiCl}$ , направляют на операцию карбонатно-щелочной очистки, смешивая с потоком исходного обратноосмотического концентрата; отработанный гидроксиднолитиевый регенерат доукрепляют до исходной концентрации  $\text{LiOH}$  добавкой моногидрата гидроксида лития и используют вновь для регенерации

30 ионита; прошедший ионообменную очистку электродиализный литиевый концентрат подвергают термическому упариванию до концентрации  $\text{LiCl}$  450 кг/м<sup>3</sup> с одновременным высаливанием хлоридов натрия и калия; после отделения солей натрия и калия

35 упаренный раствор разбавляют до содержания хлорида лития 350-380 кг/м<sup>3</sup> и используют в качестве продуктивного подпиточного раствора в анолит на операции электрохимической конверсии  $\text{LiCl}$  в  $\text{LiOH}$  мембранным электролизом; мембранный электролиз проводят при плотности тока 1-4 кА/м<sup>2</sup> и концентрации хлорида лития в анолите на уровне 115-125 кг/м<sup>3</sup> для чего продуктивный подпиточный раствор хлорида лития подают в циркуляционный анодный контур конверсионной электрохимической

40 системы; поток отработанного анолита подвергают реагентной очистке от сульфат-ионов и объединяют с электродиализным концентратом; содержание  $\text{LiOH}$  в получаемом на операции электрохимической конверсии растворе гидроксида лития поддерживают в пределах 50-80 кг/м<sup>3</sup>; выводимый с операции упаривания и кристаллизации  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

45 поток отработанного маточного литийсодержащего щелочного раствора используют в качестве реагента на операции карбонатно-щелочной очистки обратноосмотического литиевого концентрата от кальция и магния; полученные кристаллы  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  после отделения от маточного раствора промывают в режиме противотока

деминерализованной водой или конденсатом и сушат под разрежением в замкнутой системе; часть анодного хлора абсорбируют водным раствором карбамида с получением раствора соляной кислоты, используемой для подкисления обратноосмотического концентрата, прошедшего карбонатно-щелочную очистку от Ca и Mg, и приготовления солянокислого раствора для кислотной регенерации ионита Lewatit 208-TP; избыточное количество хлора улавливают гидроксидом натрия с получением раствора гипохлорита натрия, используемого в качестве товарного продукта или промежуточного продукта для производства гипохлорита кальция при комплексной переработке исходного рассола.

2. Установка для получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из природных литийсодержащих рассолов, включающая устройство для получения первичного литиевого концентрата, связанное трубопроводами и арматурой с источником природного рассола, приемником маточного рассола, емкостью для сбора первичного литиевого концентрата и источником пресной воды; электролизный агрегат, содержащий мембранный электролизер с источником электропитания; католитный и анолитный баки; циркуляционные католитный и анолитный насосы; газоотделители катодного водорода и анодного хлора; выпарной агрегат для упаривания раствора гидроксида лития и выделения кристаллов  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , включающий выпарной аппарат, кристаллизатор, холодильник-конденсатор сокового пара, центрифугу для отделения кристаллов  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  от маточного раствора упаривания, насос для подачи католита на упаривание; выпарной аппарат для концентрирования очищенного от примесей раствора хлорида лития, ёмкость для сбора упаренного раствора хлорида лития с насосом для его транспортировки, абсорбер для утилизации анодного хлора путем абсорбции водным раствором, содержащим карбамид, с баком, циркуляционным насосом и вентагрегатом, абсорбер для утилизации избыточного анодного хлора с вентагрегатом, ёмкость для сбора конденсата, источник греющего пара, источник охлаждающей воды, отличающаяся тем, что установка для реализации способа дополнительно содержит обратноосмотический концентратор-опреснитель, реактор с мешалкой для реагентной очистки обратноосмотического концентрата, фильтр-пресс для отделения осадка и емкость для сбора очищенного обратноосмотического концентрата; электродиализный концентратор для концентрирования очищенного от примесей обратноосмотического концентрата, две ионообменные колонны для глубокой очистки электродиализного концентрата, ёмкость с раствором соляной кислоты, ёмкость с раствором гидроксида лития, выпарной аппарат для глубокого упаривания электродиализного концентрата, охлаждаемую ёмкость с мешалкой для кристаллизации выпавших солей NaCl и KCl и фильтр для их отделения, смеситель для приготовления подпиточного раствора в анолит для электрохимической конверсии хлорида в гидроксид лития; шнековый противоточный промыватель кристаллов  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; вакуумную сушилку и фасовочную машину для моногидрата гидроксида лития, абсорбер для абсорбции хлора гидроксидом натрия и ёмкость для сбора гипохлорита натрия; при этом аппараты в составе установки соединены между собой трубопроводами, газоходами и арматурой в последовательности, обеспечивающей возможность ее непрерывной работы, а именно: обратноосмотический концентратор-опреснитель связан патрубком подачи питающего раствора через насос с баком приема и подачи первичного литиевого концентрата, патрубком вывода обратноосмотического литиевого концентрата с реактором для карбонатно-щелочного осаждения кальция и магния, патрубком вывода деминерализованной воды с приемно-расходной емкостью пресной

воды; реактор с мешалкой для реагентной очистки обратноосмотического литиевого концентрата соединен через насос с входным патрубком фильтр-пресса, с источником углекислого газа, с патрубками вывода отработанных регенерационных растворов через насос с баком приема и расхода католита; сборник очищенного от кальция и магния обратноосмотического литиевого концентрата соединен через насос с входным патрубком диализного тракта электродиализного концентратора-опреснителя и с выходным патрубком диализного тракта электродиализного концентратора-опреснителя, баком приема и подачи первичного литиевого концентрата, ёмкостью для приема и расхода регенерационной соляной кислоты и баком для приема и расхода производимого раствора соляной кислоты; бак приема и расхода электродиализного литиевого концентрата соединен с выходным патрубком концентрационного тракта электродиализного концентратора-опреснителя и через насос с патрубками для входа очищенного потока; ионообменные колонны соединены между собой патрубками для входа очищаемого потока электродиализного литиевого концентрата, патрубками для входа регенерационных растворов, которые через насосы также соединены с емкостью для приема и расхода соляной кислоты и емкостью для приготовления раствора гидроксида лития; патрубками для выхода отработанных регенерационных растворов, которые соединены с реактором для карбонатно-щелочного осаждения кальция и магния и емкостью для приготовления раствора гидроксида лития; патрубками для выхода очищенного электродиализного концентрата, которые, в свою очередь, соединены с емкостью для приема и расхода очищенного электродиализного концентрата; емкость для приготовления раствора гидроксида лития соединена с приемно-расходной емкостью пресной воды и дозатором моногидрата гидроксида лития; охлаждаемая емкость с мешалкой для кристаллизации хлоридов натрия и калия из глубоко очищенного литиевого концентрата соединена с выходным патрубком глубоко упаренного литиевого концентрата выпарного агрегата для упаривания очищенного электродиализного литиевого концентрата и через пульповый насос и друк-фильтр с емкостью для приема и расхода очищенного от кристаллов NaCl и KCl глубоко упаренного литиевого концентрата, которая через насосы и смеситель для приготовления продуктивного подпиточного раствора хлорида лития соединена с емкостью для приема и расхода конденсата операций упаривания и емкостью для приема и расхода продуктивного подпиточного раствора хлорида лития, которая через насос соединена с анолитным баком электролизного агрегата; бак приема и расхода католита соединен через насос с патрубком входа католита выпарного аппарата для упаривания католита, с выходным патрубком католита и газоотделителя катодного тракта, с переливным патрубком кристаллизатора моногидрата гидроксида лития и патрубком выхода фугата из центрифуги для отделения кристаллов моногидрата гидроксида лития от маточного раствора упаренного католита; шнековый противоточный промыватель своим загрузочным бункером посредством транспортера связан с разгрузочным люком центрифуги для отделения кристаллов моногидрата гидроксида лития от маточного раствора, выходным патрубком промывной жидкости соединен через насос с емкостью для приема и расхода конденсата операций упаривания, а выходным патрубком промывной жидкости соединен со сборником промывного раствора, который через насос соединен с баком приема и расхода католита; сушилка вакуумная для сушки кристаллов моногидрата гидроксида лития связана своим загрузочным бункером с разгрузочным устройством шнекового противоточного промывателя кристаллов  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , своим устройством выгрузки с фасовочной машиной, а своим патрубком для выхода газовой фазы с источником разрежения;

реактор для осаждения сульфат-ионов из отработанного потока анолита соединен с патрубком выхода анолита анолитного тракта и баком анолита, а через насос и друк-фильтр с емкостью для приема и расхода очищенного электролизного литиевого концентрата, а также с источником раствора хлорида бария; выхлоп вентилятора

5 вентагрегата системы утилизации анодного хлора посредством газоходов соединен с атмосферой через сдувочный патрубок для удаления избыточной газовой фазы из очищенного газового потока и напрямую с патрубком входа очищенного от хлора эжектирующего газового потока газовоздушного эжектора, всасывающий патрубок которого соединен с патрубком выхода хлора анодного газоотделителя; выходной

10 патрубок хлоргазовой смеси газовоздушного эжектора посредством газоходов через регулируемые задвижки соединен с патрубком входа в абсорберы очищаемого хлоргазового потока, а выходные патрубки для выхода очищенного от хлора газового потока соединен посредством газоходов с всасом вентилятора, образуя таким образом замкнутый контур циркуляции газового потока эжектирующего хлора из анодного

15 газоотделителя; циркуляционный бак абсорбера для утилизации анодного хлора путем абсорбции водным раствором, содержащим карбамид, соединен с дозатором концентрированного раствора карбамида; бак для приема и расхода производимого раствора соляной кислоты соединен с патрубком входа абсорбента в абсорбер для утилизации анодного хлора путем абсорбции водным раствором, содержащим карбамид,

20 и входным патрубком циркуляционного насоса; циркуляционный бак щелочного абсорбента соединен посредством трубопроводов с приемно-расходной емкостью пресной воды, источником раствора гидроксида натрия, через насос и холодильник с патрубком входа щелочного абсорбента в абсорбер для утилизации избыточного анодного хлора, с патрубком выхода щелочного абсорбента из абсорбера для

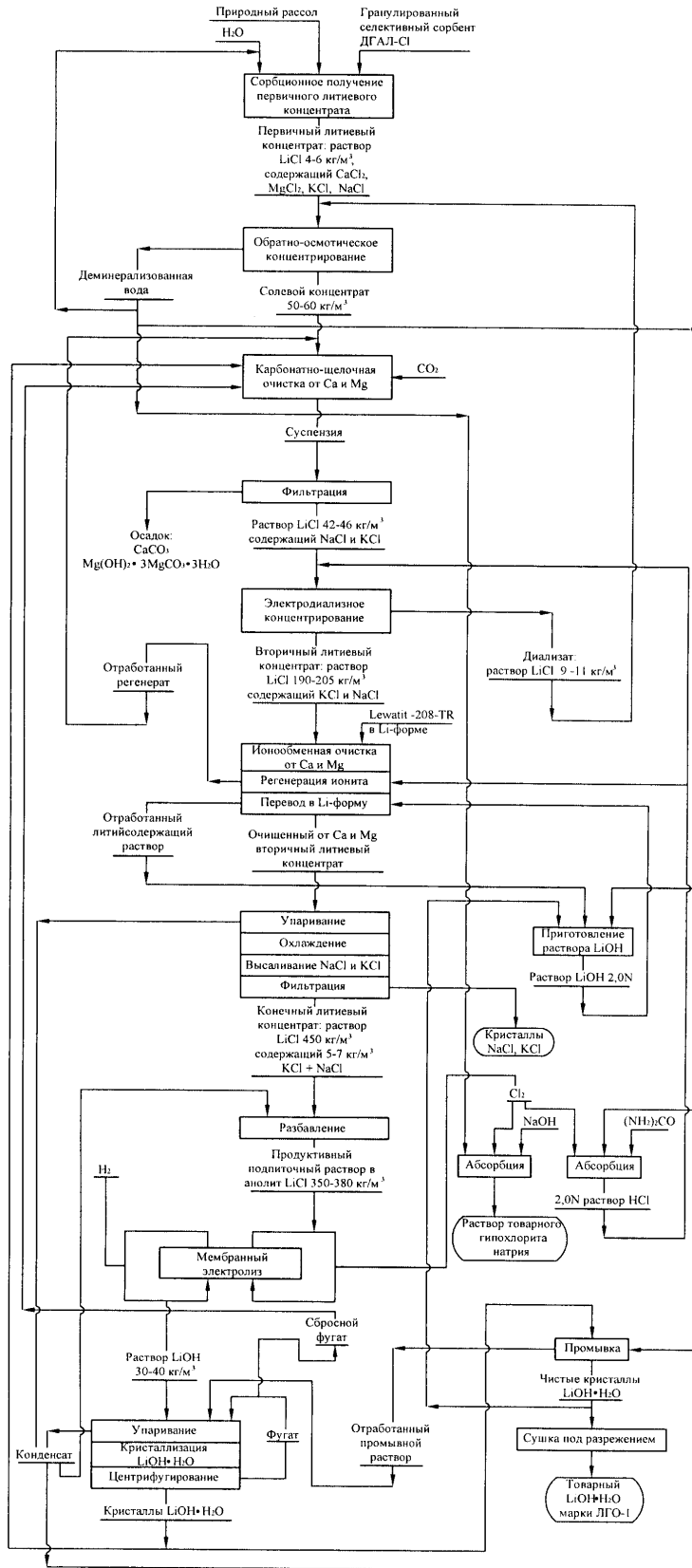
25 утилизации избыточного анодного хлора с емкостью товарного раствора гипохлорита натрия.

30

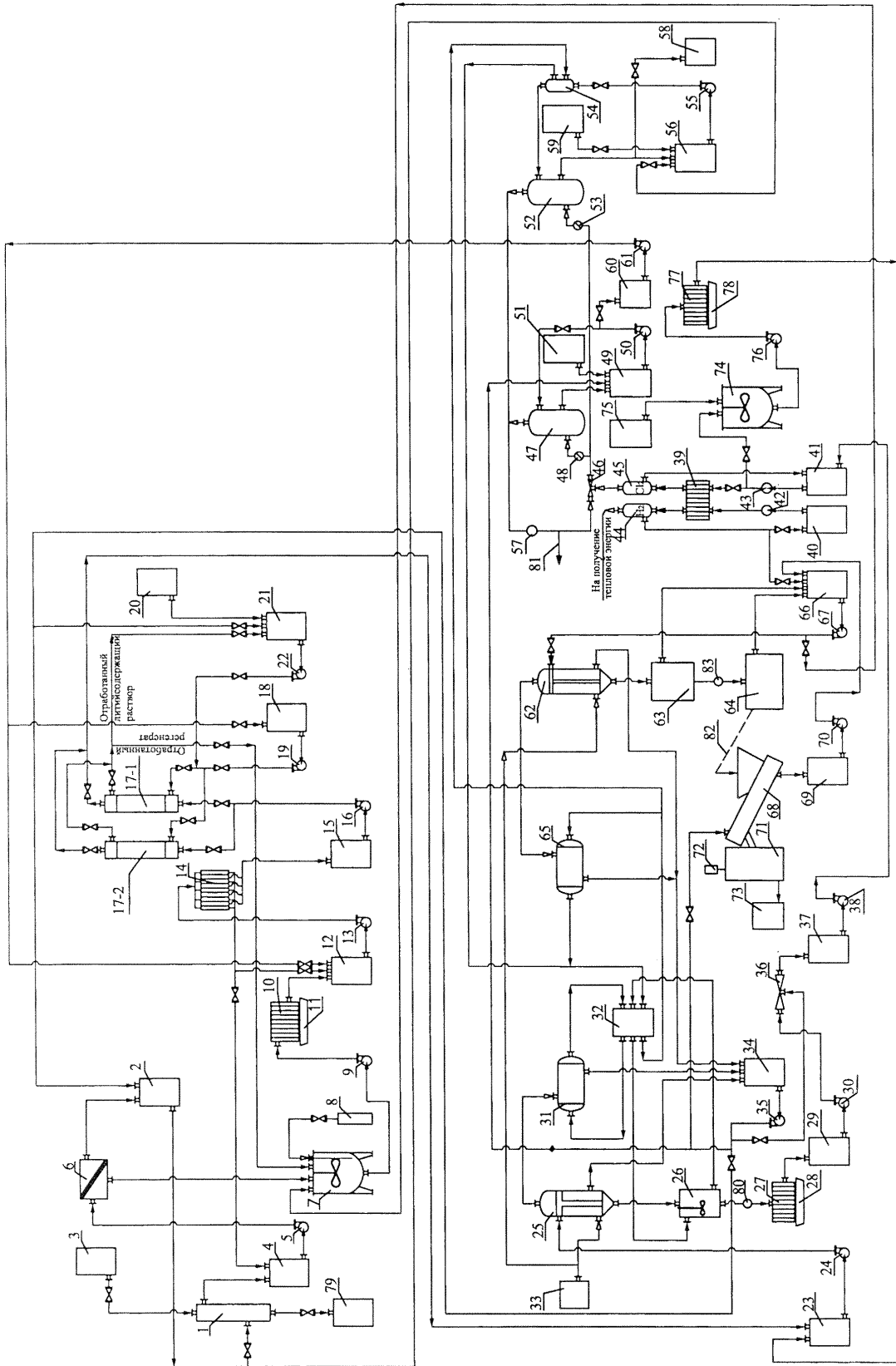
35

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2