

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046337**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- (45) Дата публикации и выдачи патента
2024.03.01
- (21) Номер заявки
202392514
- (22) Дата подачи заявки
2022.03.30
- (51) Int. Cl. **C01D 15/02** (2006.01)
C01D 15/08 (2006.01)
C25B 1/34 (2006.01)
C25B 1/50 (2021.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОГИДРАТА ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ**

- (31) **2021108817**
- (32) **2021.03.31**
- (33) **RU**
- (43) **2023.12.29**
- (86) **PCT/RU2022/050104**
- (87) **WO 2022/211681 2022.10.06**
- (71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"ЭКОСТАР-НАУТЕХ" (RU)**
- (72) Изобретатель:
**Рябцев Александр Дмитриевич,
Немков Николай Михайлович,
Титаренко Валерий Иванович,
Кураков Андрей Александрович,
Летуев Александр Викторович (RU)**
- (74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)
- (56) **RU-C2-2656452
US-A-4036713
RU-C1-2196735
RU-C2-2713360
US-A1-20110044882**

- (57) Предложен способ получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих соль лития, выбранную из Li_2SO_4 , LiCl , Li_2CO_3 или их смесей, включающий мембранный электролиз водного раствора указанной соли лития с использованием катионообменной мембраны и катода, выполненного из нержавеющей стали, покрытой никелем. Катодит выводят из циркулирующего потока и упаривают с получением кристаллов моногидрата гидроксида лития, которые отделяют от маточного раствора, промывают водой и высушивают с получением конечного моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты. Часть отработанного промывного раствора подают на операцию упаривания катодита. Часть маточного раствора, образованного после отделения кристаллов моногидрата гидроксида лития возвращают на операцию упаривания катодита. Обратный поток анолита пополняют концентрированным раствором соли лития, приготовленным из исходной соли лития. Часть отработанного катодита, выведенного с операции упаривания, направляют для получения Li_2CO_3 .

046337
B1

046337
B1

Область техники

Изобретение относится к области химической технологии получения неорганических соединений, а именно к способам получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих соли лития.

Уровень техники

Известен способ получения раствора гидроксида лития из твердых карбонат содержащих литиевых отходов путем их контакта с водой, отстаивания образующейся пульпы, декантации осветленной жидкой фазы с последующей ее фильтрацией и рециркуляцией полученного литийсодержащего раствора через центральную камеру электродиализатора с получением в катодной камере раствора гидроксида лития, в анодной камере раствора смеси кислот, а центральной камере обсоленной жидкости, возвращенной на операцию выщелачивания лития из твердых карбонат содержащих литиевых отходов [1].

Недостатком данного способа является получение низко концентрированного раствора LiOH (не более 25 кг/м^3) и низкая производительность процесса вследствие ведения его при плотности тока не выше 2 А/дм^2 ($0,2 \text{ кА/м}^2$), высокое электрическое сопротивление рециркулирующего раствора Li_2CO_3 вследствие низкой концентрации Li_2CO_3 (не более 10 кг/м^3) и как следствие высокие удельные энергозатраты на единицу производимого продукта.

Известен способ получения раствора гидроксида лития из материалов, содержащих соединения лития, в частности из отходов литиевых батарей [2], включающих извлечение лития из отходов в виде хорошо растворимого сульфата лития, мембранный электролиз раствора сульфата лития с использованием катионообменной мембраны Nafion 350, разделяющей катодное и анодное пространства. Электролиз ведут при плотности постоянного тока 20 А/дм^2 и напряжении $5,3 \text{ В}$ с постоянным выводом из катодного пространства раствора LiOH (католита), а из анодного пространства обедненного по Li_2SO_4 анолита, содержащего продукт анодного процесса - серную кислоту. Выводимый поток анолита направляют на операцию выщелачивания лития, нейтрализуя серную кислоту и одновременно укрепляя его по сульфату лития. Укрепленный по Li_2SO_4 анолит возвращают на операцию электролиза.

К недостаткам данного анолита следует отнести его ограниченность получением загрязненного примесями раствора LiOH. Высоко чистый продукт в виде $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ с помощью данного способа производить не представляется возможным.

Известен способ получения гидроксида лития высокой степени чистоты путем мембранного электролиза водного раствора, содержащего выделенный из природного рассола хлорид лития и карбонат лития в присутствии восстановителя [3]. Выводимый католит упаривают, кристаллизуя $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. После отделения от маточного раствора $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ промывают деминерализованной водой, сушат, получая $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ высокой степени чистоты. При этом катодный водород используют для получения теплоносителя для производства греющего пара, который используют на операции упаривания католита, а анодный хлор для окисления бромид ионов в элементарный бром при прямом контакте хлора с бромидным природным рассолом.

К недостаткам данного способа следует отнести использование для электрохимической конверсии раствора LiCl низкой концентрации, предварительно выделенного из природного литиеносного рассола с использованием селективного к LiCl сорбента и необходимость применения восстановителя для исключения риска образования в анодном пространстве оксихлоридов при электролизе низко концентрированного раствора LiCl.

Способ получения моногидрата лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих карбонат лития [4] устраняет большинство недостатков вышеописанных способов. Способ основан на воспроизводстве водного раствора хорошо растворимого сульфата лития, подаваемого на подпитку обедняемого по Li_2SO_4 и обогащаемого по H_2SO_4 раствора анолита, циркулирующего в анолитном контуре электролизного агрегата. Для этого часть обедненного по литию анолита постоянно вывозят из анолитного контура и приводят в контакт с эквивалентным количеством карбоната лития, превращая анодную серию кислоты в сульфат лития. Данный способ предусматривает также реагентную очистку от примесей Ca, Mg и тяжелых металлов воспроизведенного раствора Li_2SO_4 карбонатно-щелочным методом с использованием раствора LiOH и CO_2 выделяющегося при карбонатной нейтрализации анолита.

К недостаткам данного способа относится использование на операции мембранного электролиза катионообменных мембран МК-40, обладающих низкой механической и химической устойчивостью. Кроме того, к недостаткам способа следует отнести наличие жидкого отхода производства в воде, раствора карбоната лития, загрязненного карбонатами натрия и калия, а также недостаточную глубину реагентной очистки от примесей раствора Li_2SO_4 , поступающего на подпитку в анолитный контур, что приводит к необходимости периодически проверять кислотную регенерацию мембран, загрязняемых катионами кальция и магния.

Способ получения моногидрата лития из рассолов и установка для его осуществления [5] устраняет данные недостатки предыдущего способа. Раствор LiOH, поступающий на упаривание, кристаллизацию, промывку и сушку $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ получают из концентрированного раствора LiCl, прошедшего реагентную очистку карбонатно-щелочным методом и затем ионообменную очистку на ионите Lewatit-208-TP в Li-

форме. Способ предусматривает также использование выводимого с операции упаривания потока отработанного католита в виде раствора LiOH, содержащего NaOH и KOH, в качестве реагента для получения продуктивного раствора LiCl с выводом натрия и калия из процесса в виде кристаллов NaCl и KCl. По технической сущности и достигнутым показателям данный способ получения моногидрата лития гидроксида из материала, содержащего соль лития наиболее близок к заявляемому и поэтому он принят в качестве прототипа.

Недостатками способа являются:

1) Ограниченность номенклатуры сырьевых источников, из которых возможно получение LiOH·H₂O только водными растворами хлорида лития, произведенными из литиеносных природных рассолов;

2) Возможность удаления накапливаемых в католите примесей натрия и калия только в виде NaCl и KCl при наличии в технологическом процессе производства LiOH·H₂O передела получения продуктивного литиевого концентрата (литиевого концентрата пригодного для получения LiCl·H₂O и LiCl) концентрированием и очисткой от примесей низко концентрированных по LiCl сырьевых источников в виде первичных литиевых концентратов, производимых из литиеносных природных рассолов с использованием селективных к LiCl сорбентов;

3) Ограниченная номенклатура побочных продуктов, производимых при утилизации анодного хлора;

4) Отсутствие решений по утилизации катодного водорода.

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

получение раствора LiOH мембранным электролизом водного раствора Li₂SO₄, водного раствора LiCl или смешанного раствора Li₂SO₄ и LiCl, производимых из материалов, содержащих соль лития в виде Li₂SO₄ или LiCl или Li₂CO₃ или различные смеси этих солей;

переработкой выводимого с операции упаривания католита потока, обогащенного натрием и калием (отработанный катонит) в твердофазный карбонат лития и твердофазный гидрокарбонат натрия и калия;

использование в качестве катода нержавеющей стали, покрытой слоем никеля, исключаящее как наводораживание (гидрирование) катода, так и риск коррозии;

использование отработанного промывного раствора, образующегося после промывки кристаллов LiOH·H₂O качестве щелочного реагента на операциях подготовки водных солей лития к мембранному электролизу;

применением новых решений при утилизации катодного и анодного побочных продуктов мембранного электролиза водных растворов солей лития.

Реализация предлагаемых технических решений позволяет расширить номенклатуру сырьевых источников, пригодных для производства моногидрата лития гидроксида, повысить надежность протекания операции мембранного электролиза, расширить номенклатуру производимых побочных продуктов, исключить образование жидких и газообразных отходов производства и, как следствие, повысить экологические показатели производства.

Сущность изобретения

Технический результат достигается тем, что в качестве материала, содержащего соль лития используют сульфат лития или хлорид лития, или карбонат лития или различные смеси этих солей, в процессах мембранного электролиза водных растворов солей лития используют катоды, выполненные из нержавеющей стали, покрытой никелем, а в качестве катионообменных мембраны марок Nafion-348, СТИЕМ-3, МФ-4СК-100 или мембраны аналоги этих марок.

Технический результат достигается тем, что поступающий на операцию упаривания католита отработанный промывной раствор частично используют на операции подготовки к электролизу доведенного до заданной концентрации раствора соли лития в качестве щелочного реагента вначале на стадии реагентной очистки этого раствора соли от примесей и затем в качестве регенерирующего раствора для перевода ионита из H-формы в Li-форму на стадии ионообменной очистки.

Технический результат достигается тем, что переработку потока отработанного католита и представляющего собой раствор гидроксида лития с примесью гидроксида натрия и гидроксида калия осуществляют путем смешения с потоком водного раствора, содержащего гидрокарбонаты натрия, калия и лития, образующую пульпу, представляющую собой смесь твердой фазы карбоната лития и раствора, содержащего Na₂CO₃, K₂CO₃ и Li₂CO₃, концентрируют, удаляя заданное количество воды, твердую фазу карбоната лития отделяют от жидкой фазы, жидкую фазу карбонизируют путем контакта с углекислым газом, переводя карбонатный раствор в гидрокарбонатную суспензию, представляющую собой смесь твердых фаз гидрокарбоната натрия и гидрокарбоната калия в растворе гидрокарбонатов натрия, калия и лития, образовавшуюся суспензию фильтруют, отделяя твердую фазу гидрокарбонатов натрия и калия от раствора, содержащего гидрокарбонаты натрия, калия и лития, который направляют на смешение с потоком выводимого с операции упаривания отработанного католита, содержащего гидроксида лития, натрия и калия.

Технический результат достигается тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития сульфата лития в качестве анодов на операции мембранного электролиза используют титан с

покрытием из благородного металла: платины, рутения, иридия, тантала, а из потока циркулирующего анолита, объединяемого по Li_2SO_4 и обогащаемого по H_2SO_4 постоянно выводят поток анолита заданного объема с заданной скоростью, выводимый поток анолита приводят в контакт, либо с CaO , либо с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, либо с CaCO_3 до полной нейтрализации H_2SO_4 , образующуюся твердую фазу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отделяют от раствора Li_2SO_4 , раствор Li_2SO_4 приводят в контакт с заданным массовым количеством исходящей соли Li_2SO_4 , растворяя ее и получая раствор Li_2SO_4 заданной концентрации, в полученный раствор добавляют заданный объем промывного раствора, после чего раствор карбонизируют углекислым газом, поступающим с операции нейтрализации выводимого потока анолита, до перевода содержащихся в растворе кальция и магния в нерастворимые соединения CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, образующуюся суспензию, фильтруют, отделяя осадок от раствора Li_2SO_4 , реagenтно очищенный раствор Li_2SO_4 , направляют на ионообменную очистку путем пропускания через слой ионита Lewatit-208-TP в Li-форме или ионит аналог в Li-форме, прошедший ионообменную очистку раствор Li_2SO_4 используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза, отработанный ионит регенерируют в две ступени: на первой ступени путем обработки 2,0 N раствором серной кислоты, на второй ступени путем обработки 2 N раствором LiOH , приготовленным из отработанного промывного раствора, отработанные регенераты смешивают с потоком отработанного анолита перед его реagenтной очисткой, являющейся побочным продуктом электролиза катодный водород эжектируют потоком природного газа из катодного газоотделителя электролизного агрегата, полученную смесь газов направляют в парогенератор в качестве топлива для производства греющего пара, используемого в качестве теплоносителя на операциях упаривания растворов и, католита, в частности.

Технический результат достигается тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития, соль сульфата лития постоянно выводимый из циркулирующего потока анолита, обедняемого по Li_2SO_4 и обогащаемого по H_2SO_4 , заданный объем анолита с заданной объемной скоростью приводят в контакт с воздушно-аммиачной смесью для нейтрализации H_2SO_4 с получением смешанного раствора Li_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который упаривают, высаливая $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, упаренный раствор с остатком $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ смешивают с заданным объемом отработанного промывного раствора, приводят в контакт с потоком воздуха, поступающего с операции контакта потока отработанного щелочного анолита с аммиачно-воздушной смесью для удаления остатка аммиака из раствора Li_2SO_4 , содержащий пары аммиака воздушный поток обогащают аммиаком из источника аммиака и направляют на операцию нейтрализации отработанного потока анолита, освобожденный от аммиака раствор Li_2SO_4 после заданного укрепления по Li_2SO_4 путем растворения в нём заданного массового количества исходной соли сульфата лития и реagenтной и ионообменной очистки от примесей используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза.

Технический результат достигается тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития, хлорид лития или моногидрат лития хлорида на операции мембранного электролиза применяют аноды из титана, покрытого оксидом рутения, а из потока циркулирующего анолита, обедняемого по содержанию LiCl постоянно выводят заданный объем анолита с заданной объемной скоростью, выводимый поток анолита приводят в контакт с исходной солью, содержащей хлорид лития, доводя концентрацию LiCl в потоке выводимого анолита до заданного значения, обогащенный по LiCl поток выводимого анолита наряду с реagenтной очисткой от примесей катионов металлов очищают от сульфат-ионов путем добавления заданного количества хлорида бария, переводя сульфат ионы в нерастворимый осадок BaSO_4 , жидкую фазу отделяют от осадков и после ионообменной очистки используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза, выводимые из газоотделителей катодный водород и анодный хлор смешивают и подвергают пламенному сжиганию, образующийся хлористый водород абсорбируют деминерализованной водой производя концентрированную 36%-ную соляную кислоту.

Технический результат достигается тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития, хлорид лития или моногидрат лития хлорида выводимый из газоотделителя анодный хлор абсорбируют водным раствором аммиака производя при мольном отношении $\text{NH}_3:\text{Cl}_2=8:3$ раствор NH_4Cl , а при мольном отношении $\text{NH}_3:\text{Cl}_2=2:3$ раствор 6N HCl , производимый раствор NH_4Cl упаривают, кристаллизуют NH_4Cl , кристаллы сушат, выводимый водород в этом случае утилизируют в теплоноситель для производства греющего пара.

Технический результат достигается тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития, хлорид лития или моногидрат лития хлорида, выводимый из газоотделителя анодный хлор весь абсорбируют раствором NaOH , производя обеззараживающий раствор гипохлорита натрия или 0,5 выводимого объемного потока хлора абсорбируют раствором NaOH , производя раствор предельно насыщенный по гипохлориту натрия, а другие 0,5 выводимого объемного потока анодного хлора абсорбируют суспензией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ производя раствор предельно насыщенный по гипохлориду кальция, произведенные растворы смешивают, высаливая нейтральный гипохлорит кальция, который отделяют от маточного раствора и сушат, из полученного маточного раствора осаждают кальций, вначале в виде $\text{Ca}(\text{OH})_2$ добавкой заданного количества NaOH , а затем в виде CaCO_3 добавкой заданного количества Na_2CO_3 ,

осадок содержащий $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с примесью CaCO_3 отделяют от раствора, содержащего активный хлор в виде гипохлорит ионов, раствор делят на две равные порции, одну порцию смешивают с заданным количеством NaOH и направляют на хлорирование для получения раствора гипохлорита натрия, другую порцию смешивают с заданным количеством $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и также направляют на операцию хлорирования для получения раствора гипохлорита кальция, катодный водород утилизируют в теплоноситель для производства греющего пара.

Технический результат достигается тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития, карбонат лития соль карбоната лития используют для воспроизводства хорошо растворимых солей лития хлорида или сульфата лития, циркулирующих в виде водных растворов в анолитном контуре электролизного агрегата и обедняющихся по LiCl или Li_2SO_4 в процессе мембранного электролиза, при этом в случае использования в качестве анолита водного раствора хлорида лития на операции мембранного электролиза используют аноды из титана, покрытые оксидом рутения, при этом по первому варианту выводимые катодный водород и анодный хлор после смешения сжигают с получением высокотемпературных паров хлористого водорода, пары хлористого водорода охлаждают и абсорбируют деминерализованной водой в ступенчато-противоточном режиме с получением потока концентрированной (36%) соляной кислоты с первой по ходу паров HCl ступени абсорбции, поток полученной концентрированной соляной кислоты смешивают с потоком очищенного, с использованием BaCl_2 в качестве реагента, от сульфат ионов анолита, выводимого для очистки от сульфат-ионов из потока циркулирующего анолита на операции мембранного электролиза, смешанный поток концентрированной соляной кислоты и очищенного от сульфат ионов анолита приводят в контакт с заданными количествами исходного карбоната лития и деминерализованной воды, получая поток раствора LiCl заданной концентрации, который после очистки от примесей кальция и магния используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза, по второму варианту выводимый анодный хлор абсорбируют деминерализованной водой в присутствии аммиака при мольном отношении $\text{NH}_3:\text{Cl}_2=2:3$ с получением раствора 6N соляной кислоты, который смешивают с потоком очищенного, с использованием BaCl_2 в качестве реагента, от сульфат ионов анолита выводимого на очистку от сульфат иона из циркулирующего потока анолита на операции мембранного электролиза, смешанный поток раствора соляной кислоты и очищенного от сульфат ионов анолита приводят в контакт с заданным количеством исходного карбоната лития, получая поток раствора соли LiCl , который после очистки от примесей кальция и магния используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза, а катодный водород используют в качестве топлива для производства греющего пара, по третьему варианту анодный хлор абсорбируют водной пульпой карбоната лития с заданным содержанием Li_2CO_3 и в присутствии заданного количества восстановителя элементного хлора, существенный состав которого исключает загрязнение абсорбента побочными катионами и анионами, например аммиака, гидразина, гидроксиламина, карбамида, муравьиной кислоты или восстановителей их аналогов, получая в качестве продукта абсорбции раствор хлорида лития с заданной концентрацией LiCl , который используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза причем водную пульпу для абсорбции анодного хлора готовят из деминерализованной воды, карбоната лития, полученного из отработанного католита, карбоната лития в виде исходной соли Li_2CO_3 , восстановителя и потока очищенного с использованием BaCl_2 в качестве реагента, анолита от сульфат ионов, который в свою очередь с заданным объемным расходом выводят из потока циркулирующего анолита на операции мембранного электролиза, а катодный водород используют в качестве топлива для производства греющего пара.

В случае использования в качестве анолита водного раствора сульфата лития на операции мембранного электролиза используют аноды из титана с покрытием из благородных металлов: платины, рутения, иридия, тантала, а выводимый из циркуляционного контура анолита объединенный сульфатом лития и обогащенный серной кислотой поток анолита заданного объема с заданной скоростью приводят в контакт с заданным количеством исходного карбоната лития, получая раствор сульфата лития заданной концентрации, который после очистки от примесей используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий контур анолита.

Технический результат достигается тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития, смеси солей лития сульфата лития и карбоната лития в качестве анодов на операции мембранного электролиза используют титан с покрытием из благородных металлов: платины, рутения, иридия, тантала, а выводимый из циркуляционного контура анолита объединенный сульфатом лития и обогащенный серной кислотой поток анолита заданного объема с заданной скоростью приводят в контакт с заданным количеством исходной смеси солей Li_2SO_4 и Li_2CO_3 с получением раствора сульфата лития заданной концентрации с остаточным содержанием H_2SO_4 , полученный раствор Li_2SO_4 освобождают от присутствия остатка серной кислоты и после очистки от примесей используют в качестве подпитки в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза.

Технический результат достигается тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития, смесь солей хлорида лития и карбоната лития в качестве анодов на операции мембранного электролиза используют титан с покрытием из оксида рутения, а исходную смесь солей хлорида и кар-

боната лития приводят в контакт с заданным объемом соляной кислоты заданной концентрации и заданным объемным потоком анолита, выводимым из потока циркулирующего анолита, обедненного по LiCl в процессе мембранного электролиза, производя раствор хлорида лития, полученный раствор хлорида лития после очистки от примесей используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза.

Технический результат достигается тем, что при использовании в качестве материала содержащего соль лития, смеси солей лития сульфата лития и хлорида лития в качестве анодов на операции мембранного электролиза используют титан с покрытием из благородных металлов: платины, рутения, иридия, тантала, а из потока циркулирующего анолита обедняемого по сульфату и хлориду лития и обогащаемому по H₂SO₄ выводят поток анолита заданного объема и с заданной скоростью, который или приводят в контакт с заданным количеством аммиака в составе аммиачно-воздушной смеси с последующим концентрированием смешанного сульфитного раствора Li₂SO₄ и (NH₄)₂SO₄ и высаливанием соли (NH₄)₂SO₄ до получения раствора Li₂SO₄, или приводят в контакт с заданным количеством либо Ca(OH)₂, либо CaCO₃ до полной нейтрализации H₂SO₄, и получения раствора Li₂SO₄, который отделяют от осадка CaSO₄·2H₂O, полученный тем или иным способом раствор Li₂SO₄, приводят в контакт с заданным количеством исходной смеси солей Li₂SO₄ и LiCl, растворяя её и получая смешанный раствор Li₂SO₄ и LiCl с заданной концентрацией по литию, который после очистки от примесей используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза, выводимый из газоотделителя анодный хлор перерабатывают либо в 36%-ную соляную кислоту, либо в соль Na₄Cl, либо в раствор гипохлорита натрия, либо в нейтральный гипохлорит кальция.

Технический результат достигается тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития, смеси солей из сульфата лития, хлорида лития и карбоната лития в качестве анодов на операции мембранного электролиза используют титан с покрытием из благородных металлов, а из потока циркулирующего анолита обедняемого по Li₂SO₄ и LiCl и обогащаемому по H₂SO₄ постоянно выводят заданный объем анолита с заданной объемной скоростью, который вначале приводят в контакт с заданным количеством исходной смеси солей Li₂SO₄, LiCl и Li₂CO₃, производя смешанный раствор Li₂SO₄, LiCl, H₂SO₄ с заданной концентрацией по литию, полученный смешанный раствор перерабатывают в смешанный раствор Li₂SO₄ и LiCl, который используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза.

Перечень чертежей

Фиг. 1. Технологическая схема получения LiOH·H₂O из материала, содержащего соль лития в виде соли Li₂SO₄.

Фиг. 2. Технологическая схема получения LiOH·H₂O из материала, содержащего соль лития в виде соли LiCl.

Фиг. 3. Технологическая схема получения LiOH·H₂O из материала, содержащего соль лития в виде соли Li₂CO₃.

Фиг. 4. Технологическая схема получения LiOH·H₂O из материала, содержащего соль лития в виде смеси солей Li₂SO₄ и Li₂CO₃.

Фиг. 5. Технологическая схема получения LiOH·H₂O из материала, содержащего соль лития в виде смеси солей LiCl и Li₂CO₃.

Фиг. 6. Технологическая схема получения LiOH·H₂O из материала, содержащего соль лития в виде смеси солей Li₂SO₄ и LiCl.

Фиг. 7. Технологическая схема получения LiOH·H₂O из материала, содержащего соль лития в виде смеси солей Li₂SO₄, LiCl и Li₂CO₃.

Реализация предлагаемого изобретения осуществляется в соответствии с технологическими схемами получения моногидрата лития гидроксида из материалов, содержащих соли лития или их смеси, представленными на фиг. 1-7 и подтверждается приведенными примерами.

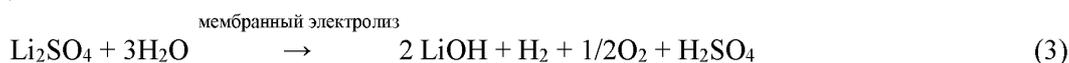
Принципиальная технологическая схема получения LiOH·H₂O из материала, содержащего соль лития в виде соли Li₂SO₄ представлена на фиг. 1. В основе технологии находится операция мембранного электролиза, с помощью которой осуществляют электрохимическую конверсию раствора Li₂SO₄ в раствор LiOH. При этом процесс электрохимической конверсии протекает под действием постоянного электрического тока и участия устойчивых в растворах щелочей и кислот катионообменных мембран, разделяющих катодные и анодные пространства электролизных агрегатов через которые постоянно циркулируют соответственно раствор LiOH (катодит) и раствор Li₂SO₄ (анолит). В процессе циркуляции растворов в них протекают электродные процессы при контакте с электродами. При этом на анодах происходит электрохимическое окисление воды с образованием газообразного кислорода и ионов H⁺ по реакции:



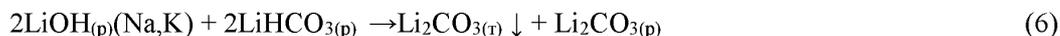
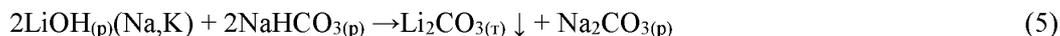
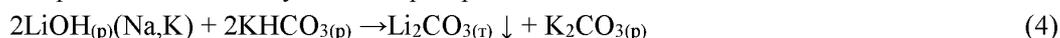
Соответственно на катодах происходит электрохимическое разложение воды с образованием газообразного водорода и ионов OH⁻ по реакции:



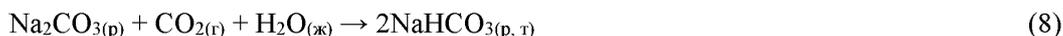
В общем виде процесс электрохимической конверсии Li_2SO_4 в LiOH может быть описан следующей реакцией:



Катионообменная мембрана обеспечивает беспрепятственный перенос катионов из анодного пространства в катодное. Перенос же ионов SO_4^{2-} из анодного пространства в катодное и ионов OH^- из катодного пространства исключается благодаря специфическим обстоятельствам катионообменных мембран. Поскольку анолит постоянно обедняется по Li_2SO_4 и обогащается по H_2SO_4 , а католит постоянно обогащается по LiOH , то в циркулирующий анолит постоянно подпитывают свежим раствором Li_2SO_4 . Оптимальным диапазоном плотности тока является диапазон 2-4 кА/м^2 при поддержании концентрации лития в циркулирующем анолите в диапазоне концентраций 20-25 кг/м^3 . Оптимальна концентрация гидроксида лития в циркулирующем католите находится в диапазоне 50-80 кг/м^3 . В качестве катионообменных мембран могут использоваться мембраны марок Nafion-434, Nafion-438, Nafion-324, СТИЕМ-3, МФ-4СК-100 и другие устойчивые в средах щелочей и кислот мембраны аналоги вышеперечисленных. В качестве катодов целесообразно использовать перфорированные пластины, изготовленные из нержавеющей стали, покрытой никелем, что позволяет исключить как риск гидрирования конструкционного материала катодов катодным водородом, так и риск их коррозии при аварийных остановках и отключении токовой нагрузки. Наиболее долговечными анодами при электролизе сульфатных растворов являются аноды, изготовленные из платинированного титана, кроме того, в качестве анодов могут быть использован титан с иридиево-рутеновым оксидным покрытием. Из циркулирующего католита с производимого мембранным электролизом раствора Li_2SO_4 , постоянно выводят поток католита заданной производительности и направляют на операцию упаривания и кристаллизации $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, как правило, отделяют от маточного раствора упаривания центрифугированием, выделенные кристаллы отмывают от остатка маточного раствора деминерализованной водой, сушат получая продукт $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ соответствующий марки ЛГО-1 ГОСТ 8595-83. Маточный раствор, образующийся после упаривания и отделения кристаллов, возвращают на упаривание. Ввиду того, что содержащиеся в качестве примесей в составе поступающие на электролиз соли сульфата лития натрия и калий совместно с литием переходят в состав католита и постепенно накапливаются в составе упариваемого католита до концентраций, уровень которых не позволяет производить продукт, соответствующий требованиям марки ЛГО-1. Поэтому из возвращаемого на операцию упаривания католита щелочного раствора, образующегося после отделения кристаллов $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, постоянно выводят заданный объем и направляют на переработку, обеспечивающую возврат лития в производство. Переработка отработанного католита заключается в отделении лития от примесей щелочных металлов основанном на существенном различии растворимостей соединений Li_2CO_3 , LiHCO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 . При этом карбонат лития является наименее растворимым соединением, а K_2CO_3 наиболее растворимым соединением в приведенном ряду. В свою очередь гидрокарбонаты натрия и калия значительно менее растворимые чем их карбонаты, а растворимость гидрокарбонат лития, наоборот, значительно выше растворимости карбоната лития. На начальной стадии переработки готовят смешанный гидрокарбонатный раствор, насыщенный по KHCO_3 , NaHCO_3 и LiHCO_3 поток которого смешивают с потоком перерабатываемого отработанного католита. В результате смешения потоков происходят следующие реакции с переводом в осадок плохо растворимого карбоната лития и превращением гидрокарбонатов калия и натрия в карбонаты, растворимость которых существенно выше растворимости соответствующих гидрокарбонатов:

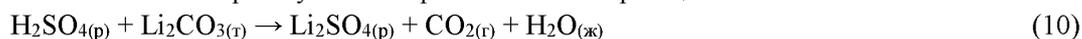


Операцию смешивания совмещают с операцией удаления избыточной воды, поступающей с потоком отработанного католита. Удаление воды ведут путем прямого контакта образующейся суспензии с заданным потоком, нагретого до температуры выше 100°C . В результате контакта нагретого воздуха с суспензией происходит испарение воды из суспензии при одновременном охлаждении воздуха до температуры мокрого термометра. В свою очередь удаление воды из суспензии приводит к повышению степени перехода Li_2CO_3 в твердую фазу. Одновременно жидкая фаза обогащается натрием и калием, вносимыми отработанным католитом. Образующуюся твердую фазу Li_2CO_3 отделяют от карбонатного раствора центрифугированием и направляют на операцию нейтрализации отработанного анолита, а полученный карбонатный раствор переводят в гидрокарбонатный раствор путем обработки углекислым газом по реакциям:

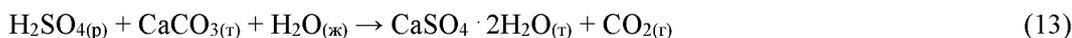
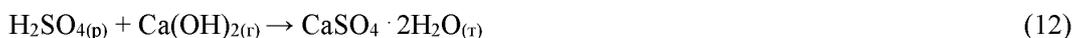
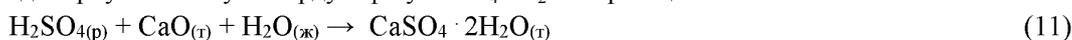


Ввиду перенасыщенности растворов NaHCO_3 и KHCO_3 вследствие обогащения их натрием и калием, введенных в составе отработанного католита, часть гидрокарбонатов натрия и калия перейдут в твердую фазу, в то время как образующийся из растворенного Li_2CO_3 гидрокарбонат лития ввиду его более высокой растворимости чем Li_2CO_3 в твердую фазу не перейдет ни при каких обстоятельствах. Образующуюся твердую фазу гидрокарбонатов натрия и калия отделяют от гидрокарбонатного раствора фильтрацией. Гидрокарбонатный раствор направляют на смешение с очередной партией отработанного католита.

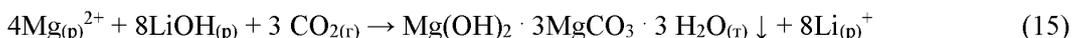
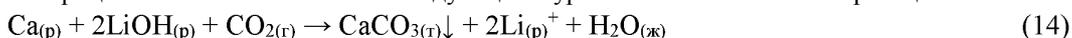
Поскольку в процессе мембранного электролиза происходит обеднение циркуляционного анолита по Li_2SO_4 и обогащение по H_2SO_4 заданный поток анолита постоянно выводят из потока циркулирующего анолита, который вначале приводит в контакт с карбонатом лития, полученным при переработке отработанного католита нейтрализуя часть серной кислоты по реакции:



В процессе нейтрализации кислоты карбонатом лития отработанный анолит частично укрепляется по Li_2SO_4 . Далее возможны два варианта подготовки нейтрализованного анолита к электролизу. По первому варианту (вариант А) раствор отработанного анолита после нейтрализации карбонатом лития приводят в контакт с оксидом кальция или гидроксидом кальция, или карбонатом кальция или их смесью, переводя серную кислоту в твердую фазу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по реакциям:

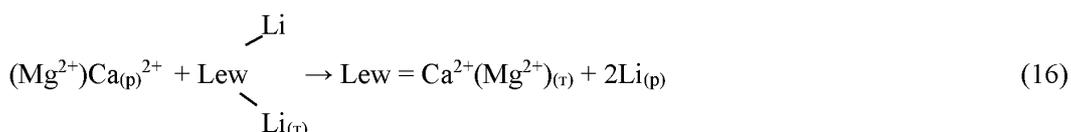


После отделения от осадка полностью освобожденный от серной кислоты отработанный анолит, представляющий собой раствор Li_2SO_4 приводят в контакт с заданным массовым количеством исходной соли Li_2SO_4 после растворения которой раствор приобретет заданный уровень содержания в нем Li_2SO_4 . Далее полученный раствор Li_2SO_4 в случае необходимости реагентно очищают от кальция и магния. Операция реагентной очистки необходима если уровень содержания кальция и магния в исходной соли Li_2SO_4 достаточно высокий. В качестве реагентов используют заданную часть отработанного промывного раствора (раствор LiOH 120 кг/м^3 содержащей NaOH и KOH суммарно на уровне $0,1 \text{ кг/м}^3$) и углекислый газ. Процесс очистки описывается следующими уравнениями химических реакций:

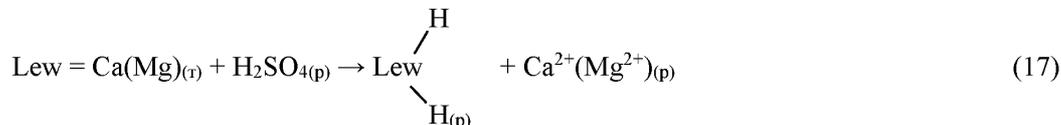


Как правило, реагентная очистка позволяет довести остальное суммарное содержание кальция и магния в расчетном растворе до уровня $10-15 \text{ г/м}^3$. После отделения осадков раствор Li_2SO_4 отправляют на ионообменную очистку, используя для этих целей ионит Lewatit 208 TP в Li-форме или его анолите также в Li-форме. Процесс ионообменной очистки описывается следующими уравнениями реакций:

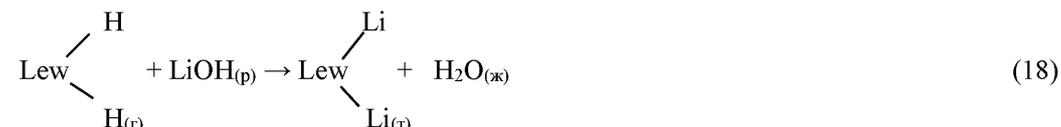
Стадия сорбции:



Стадия регенерации:



Стадия перевода из H-формы в Li- форму



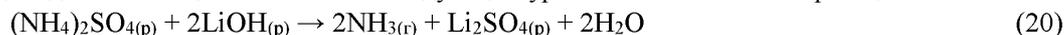
Ионообменная очистка позволяет довести остаточную суммарную концентрацию кальция и магния в растворе Li_2SO_4 до уровня, не превышающего $0,1 \text{ г/м}^3$ и данный раствор, используют в качестве подпитывающего раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза.

По другому варианту (вариант Б) выводимый поток отработанного анолита вначале частично нейтрализуют карбонатом лития, полученным на стадии переработки отработанного католита, затем аммиаком в процессе прямого контакта частично нейтрализованного отработанного анолита с воздушно аммиачной смесью, превращая оставшуюся серную кислоту в сульфат аммония по реакции:



Полученный путем полной нейтрализации отработанного анолита смешанный раствор Li_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ упаривают, высаливая $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ из смешанного раствора. Сульфат аммония после отмывки от маточного рассола и сушки является реализуемым на рынке товарным удобрением. В свою очередь полученный из отработанного анолита раствор Li_2SO_4 с остаточным содержанием $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ подщелачивают, используя для этих целей часть отработанного промывного раствора, образующегося на операции промывки кристаллов $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

После подщелачивания раствор деаммонизируют путем аэрации потоком атмосферного воздуха. Процесс деаммонизации описывается следующим уравнением химической реакции:



Содержащий пары аммиака воздушный поток обогащают заданным количеством аммиака и направляют на нейтрализацию очередной порции отработанного и частично нейтрализованного анолита.

Раствор Li_2SO_4 , прошедший стадию деаммонизации направляют на доукрепление растворением заданного массового количества исходной соли Li_2SO_4 и после реagentной и ионообменной очистки используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита.

Побочный продукт мембранного электролиза катодный водород эжектируют из катодного газоотделителя потоком природного газа. Образующуюся газовую смесь направляют в качестве топлива на производство греющего пара. Греющий пар используют на операциях упаривания. Образующийся на операциях упаривания конденсат сокового пара используют в качестве деминерализованной воды на операциях промывки кристаллов получаемых при упаривании растворов.

Принципиальная технологическая схема получения $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ из материала содержащего соль лития в виде соли LiCl или $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлена на фиг. 2. В рассматриваемом случае в основе технологии находится операция мембранного электролиза с помощью которой осуществляют электрохимическую конверсию раствора LiCl в раствор LiOH . При этом катодный процесс, протекающий в условиях мембранного электролиза раствора LiCl аналогичен катодному процессу, протекающему в условиях мембранного электролиза раствора Li_2SO_4 . В свою очередь анодный процесс в условиях мембранного электролиза раствора LiCl имеет существенное отличие поскольку сопровождается электрохимическим окислением хлорид ионов с образованием газообразного хлора по реакции:



Кислоты в этом случае не образуются и в процессе электролиза происходит только обеднение анолита по LiCl .

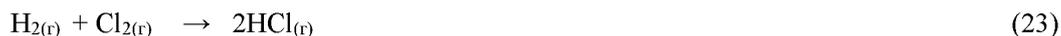
В общем виде процесс электрохимической конверсии раствора соли LiCl в раствор LiOH может быть описан следующей суммарной реакцией:



В условиях мембранного электролиза раствора соли LiCl используются те же самые катоды и катионообменные мембраны, что и в условиях электролиза раствора соли Li_2SO_4 . Основные параметры процесса мембранного электролиза растворимых солей практически совпадают. Однако дорогостоящих анодов из платинированного типа или титана с покрытиями из других благородных металлов, обычно применяемых при электролизе литиевого сульфатного раствора, при электролизе литиевого хлористого раствора могут успешно применяться титановые аноды, покрытые оксидом рутения (аноды ОРТА) при условии подкисления хлоридного анолита до $\text{pH}=2$. Подкисление хлоридного анолита также позволяет отключить риск образования хлоратов в циркулирующем анолите. Схема вывода и переработки католита в товарный $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ при электрохимической конверсии сульфатного и хлоридного растворов лития полностью совпадают. Выводы и подготовки к электролизу отработанного (обедненного по LiCl) анолита аналогично схеме и подготовки сульфатного анолита за исключением того, что подготовка отработанного хлоридного анолита не требует операции нейтрализации и укрепление отработанного анолита до заданной концентрации по литию осуществляют растворением заданного количества исходной соли LiCl . Поскольку в циркулирующем потоке анолита могут накапливаться сульфат ионы, вводимые в виде примесей в составе используемого исходного хлорида лития реagentная очистка укрепленного по LiCl отработанного анолита предусматривает наряду с очисткой от кальция и магния очистку от сульфат-ионов путем их перевода нерастворимую соль BaSO_4 с использованием в качестве осадительного реagentа BaCl_2 . На операции ионообменной очистки укрепленного по LiCl раствора хлорида лития стадию кислотной регенерации проводят раствором 2N соляной кислоты.

Утилизацию являющихся побочными продуктами мембранного электролиза водорода (катодный газ) и хлора (анодный газ) может быть многовариантна. По варианту А выводимые из газоотделителя водород и хлор смешивают и проводят высокотемпературное сжигание с получением газообразного хлористого водорода по реакции:

T=1200°C



Образующийся поток высокотемпературного хлористого водорода подвергают форсированному охлаждению и направляют на противоточную ступенчатую абсорбцию с использованием в качестве исходного абсорбента деминерализованную воду, в качестве которой может быть применен побочный продукт операций упаривания - конденсат сокового пара. Вариант Б предполагает использовать катодный водород в качестве топлива для производства греющего пара, применяемого на операциях упаривания растворов. Хлор поданному варианту может быть утилизирован либо в соль NH_4Cl путем упаривания раствора NH_4Cl , полученного водной абсорбцией газовой смеси NH_3 и Cl_2 при мольном отношении $\text{NH}_3:\text{Cl}_2=8:3$ по реакции:



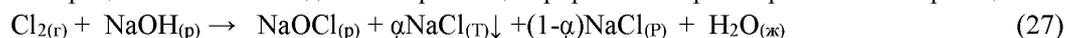
либо в 6N раствор HCl , полученный водной абсорбцией газовой смеси NH_3 и Cl_2 при мольном отношении $\text{NH}_3:\text{Cl}_2=2:3$ по реакции:



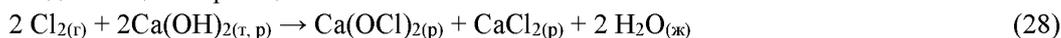
либо в раствор гипохлорита натрия (дезинфицирующий и обеззараживающий раствор) путем абсорбции хлора водным раствором NaOH по реакции:



либо в нейтральный гипохлорит кальция сухой данной соли $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ выделенный в результате обменной реакции между предельно насыщенным по NaOCl раствором гипохлорита натрия, полученным путем абсорбции половины анодного хлора концентрированным раствором NaOH по реакции:



и предельно насыщенным по $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ полученным абсорбцией половины анодного хлора пульпой гидроксида кальция по реакции:



Из содержащего активный хлор маточного раствора, полученного в результате проведения обменной реакции и содержащий в своем составе ионы Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- , OCl^- осаждают основное количество кальция, введением в раствор заданного количества NaOH , по реакции:



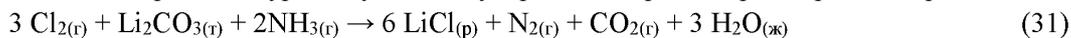
Остаточное количество кальция из раствора удаляют добавкой заданного количества Na_2CO_3 по реакции:



Полученный осадок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с примесью CaCO_3 направляют на операцию хлорирования пульпы $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Раствор, образующийся после осаждения кальция и содержащий активный хлор равными долями, возвращают на операцию хлорирования раствора NaOH и пульпы $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Принципиальная технологическая схема получения $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ из материала, содержащего соль лития в виде соли LiCO_3 , представлена на фиг. 3. Как следует из представленной схемы применение для получения $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ соли LiCO_3 сводится к использованию данной соли в качестве реагента для воспроизводства на операции мембранного электролиза обедняемого по литию анолита, циркулирующего либо в виде раствора Li_2SO_4 (вариант А), либо в виде раствора LiCl (варианты Б, В). При этом по варианту А укрепление отработанного анолита по литию осуществляют одновременно с полной нейтрализацией серной кислоты путем его смешивания с заданным количеством исходной соли карбоната лития, включая карбонат лития, полученный при переработке отработанного упариваемого католита, катодный водород по этому варианту используют в качестве компонента топочного газа для производства греющего пара. В случае организации производства по варианту Б, катодный водород и анодный хлор используют для получения концентрированной соляной кислоты путем сжигания их смеси и водной абсорбции хлористого водорода (реакция 23). Производимую кислоту смешивают с потоком анолита, очищенного от сульфат ионов, который в свою очередь с заданным объемным расходом выводят из потока циркулирующего анолита, обогащенного сульфат ионами в процессе электролиза. Смешанный раствор концентрированной соляной кислоты и очищенного от сульфат ионов анолита приводят в контакт с заданным количеством исходной соли Li_2CO_3 и деминерализованную воду, производя раствор LiCl заданной концентрации, который после очистки от кальция и магния используют в качестве подпитывающего раствора LiCl в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза. По варианту Б анодный хлор в смеси с аммиаком при мольном отношении $\text{NH}_3:\text{Cl}_2=2:3$ абсорбируют деминерализованной водой, производя 6N раствор соляной кислоты (реакция 25). Произведенный раствор HCl смешивают с потоком анолита, очищенного от сульфат ионов, который в свою очередь с заданным объемным расходом выводят из потока циркулирующего анолита, обогащаемого сульфат ионами в процессе электролиза. Смешанный раствор соляной кислоты и очищенного от сульфат ионов анолита приводят в контакт с заданным количеством исходной соли Li_2CO_3 , производя раствор LiCl заданной концентрации, который после очистки от кальция и магния используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий анолит на

операции мембранного электролиза, катодный водород по этому варианту используют в качестве топлива для производства греющего пара. По варианту В в присутствии заданного количества восстанавливается вещественный состав которого исключает загрязнение абсорбента, например, аммиак, гидразин, гидромилламин, карбамид, муравьиную кислоту, производя при этом раствор LiCl по реакции:



Водную пульпу для абсорбции анодного хлора готовят из деминерализованной воды, карбоната лития, полученного из отработанного упариваемого католита лития в виде исходной соли Li_2CO_3 , соответствующего восстановителя и потока анолита, очищенного от сульфат ионов, который в свою очередь с заданным объемным расходом выводят из потока циркулирующего анолита, обогащенного сульфат ионами в процессе электролиза. Катодный водород по данному варианту используют в качестве топлива для производства греющего пара.

Принципиальная технологическая схема получения $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ из материала, содержащего соль лития в виде смеси Li_2SO_4 и Li_2CO_3 представлена на фиг. 4. Данная технологическая схема практически повторяет технологическую схему, представленную на фиг. 1. Отличие заключается в том, что укрепление (обогащение по литию) отработанного анолита до заданной концентрации в нем лития производят растворением заданного количества исходной смешанной соли Li_2SO_4 и Li_2CO_3 до проведения технологической операции полной нейтрализации серной кислоты. В остальном технологические схемы идентичны.

Принципиальная технологическая схема получения $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ из материалов, содержащего соль лития в виде смеси LiCl и Li_2CO_3 представлена на фиг. 5. Данная технологическая схема практически повторяет технологическую схему, представленную на фиг. 2. Отличие заключается в том, что укрепление отработанного (обогащенного по литию) анолита осуществляют смешением с концентрированным раствором LiCl , полученным путем декарбонизации соляной кислотой исходной смешанной соли LiCl и Li_2CO_3 и карбоната, полученного в результате переработки отработанного упариваемого католита. В остальном технологические схемы идентичны.

Принципиальная технологическая схема получения $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ из материалов, содержащих соль лития в виде смеси Li_2SO_4 и LiCl представлена на фиг. 6. Отличительной особенностью данной технологии является то, что в анодном процессе одновременно участвуют две хорошо растворимые соли лития хлорид лития и сульфат лития на анодах одновременно протекают реакции (1) и (21) с образованием в анодном пространстве одновременно H_2SO_4 , Cl_2 и O_2 . В связи с этим надежность протекания процесса мембранного электролиза смешанной соли обеспечивают аноды, выполненные из платинированного титана. Катодный процесс при этом остается неизменным, протекая ровно так как и при мембранном электролизе растворов хорошо растворимых солей Li_2SO_4 и LiCl .

Получение $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ на основе электрохимической конверсии смешанных растворов Li_2SO_4 и LiCl не требует проведения специальной операции очистки анолита от сульфат ионов. В остальном технология, описываемая на фиг. 6 является комбинацией технологических операций в составе технологических схем на фиг. 1 и фиг. 2.

Принципиальная технологическая схема получения $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ из материалов, содержащих соль лития в виде смеси Li_2SO_4 , LiCl и Li_2CO_3 представлена на фиг. 7. Данная технологическая схема отличается от технологической схемы переработки смешанной соли Li_2SO_4 и LiCl (фиг. 6) только тем, что технологическую операцию укрепления отработанного анолита осуществляют перед технологической операцией нейтрализации серной кислоты. В остальном схемы идентичны.

Пример 1.

На лабораторной установке, включающей блок мембранного электролиза, блок переработки католита в $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, блок подготовки и очистки подпиточного раствора соли лития для подпитки в циркулирующий анолит, блок переработки отработанного упаренного католита, блок утилизации анодного газа проводили сравнительные испытания технологических процессов получения $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ из различных солей лития: сульфата лития, хлорида лития, смеси сульфата и хлорида лития. В основе технологических процессов, воспроизводимых на лабораторной установке, была технологическая схема, представленная на фиг. 1, 2. При этом нейтрализацию сульфатного анолита производили в варианте использования для этой цели гашеной извести, укрепление хлоридного анолита производили карбонатом лития, предварительно растворенным в соляной кислоте, а анодный хлор утилизировали в нейтральный гипохлорит кальция. Для проведения испытаний использовали следующие соли лития: технический моногидрат сульфата лития (состав представлен в табл. 1) и хлорид лития ТУ2152-017-07622236-2015 (состав представлен в табл. 2).

Таблица 1

Состав технического $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Наименование показателя	Содержание, % мас
Массовая доля $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98,10
Li_3PO_4	1,90
Na	0,020
K	0,003
Ca	0,0064
Mg	0,0002
Fe	0,0005
вода	10,5
Cl + Fe	не обнаружены

Таблица 2

Состав технического $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Наименование показателя	Содержание, % мас
Na + K	0,1
Ca + Mg	0,03
Fe	0,005
Al	0,01
Pb	0,003
PO_4	0,007
SO_4	0,1
OH	0,03

Гидроксид кальция, используемый для нейтрализации серной кислоты и утилизации анодного хлора в нейтральный гипохлорит кальция получали путем осаждения (осадитель - NaOH) из раствора CaCl_2 , производимого растворением гидратированной технической соли $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Основные сравнительные параметры и показатели технологий получения $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ из различных солей лития по заданному способу представлены в табл. 3. Составы получаемых при этом образцов $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлены в табл. 4.

Таблица 3

Сравнительные показатели технологических процессов получения $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ из различных солей лития по заявленному способу

Основные показатели получения $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Раствор, используемый для подпитки анолита		
	раствор Li_2SO_4	LiCl	$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}$
Плотность тока, А/дм ³	30	30	30
Выход по току LiOH, %	59,8	60,6	60,1
Марка мембран	СТИЕМ-3	СТИЕМ-3	СТИЕМ-3
Материал катода	нержавеющая сталь покрытая слоем никеля	нержавеющая сталь покрытая слоем никеля	нержавеющая сталь покрытая слоем никеля
Материал анода	титан платинированный	титан, покрытый оксидом рутения (ОРТА)	титан платинированный
Вещественный количественный состав анолита, г/дм ³	$\text{Li}_2\text{SO}_4 - 205,6$ $\text{H}_2\text{SO}_4 - 38,7$	LiCl - 217,6 pH= 1,5	$\text{Li}_2\text{SO}_4 - 147,9$ LiCl - 102,3 $\text{H}_2\text{SO}_4 - 20,5$
Концентрация LiOH в католите, г/дм ³	48,8	49,4	49,1
Выход по току хлора, %	-	97,0	96,8
Состав отработанного католита на операции упаривания и кристаллизации, г/дм ³	LiOH- 120 (NaOH + KOH) - 8,7	LiOH- 120 (NaOH + KOH) - 9,1	LiOH- 120 (NaOH + KOH) - 8,2
Выход LiOH в товарный продукт из конверсионного раствора LiOH	96,7	90,1	97,4
Степень разделения лития и щелочных (Na + K) при переработке отработанного католита операции упаривания и кристаллизации	99,97	99,90	99,93

Таблица 4

Составы образцов $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ получаемых из различных солей лития заявляемым способом

Наименование показателя	Состав %, масс образцов $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ полученных из солей лития		
	$\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$
LiOH	56,72	56,70	56,73
Карбонаты(CO_3^{2-})	0,36	0,32	0,30
Na + K	менее 0,002	менее 0,002	менее 0,002
Ca + Mg	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001
Al	менее 0,003	менее 0,003	менее 0,003
Fe	менее 0,0005	менее 0,0005	менее 0,0005
Si	менее 0,001	менее 0,001	менее 0,001
Pb	менее 0,0005	менее 0,0005	менее 0,0005
Cl	менее 0,005	менее 0,015	менее 0,010
So ₄	0,015	менее 0,01	менее 0,01
Ро ₄	менее 0,005	менее 0,0005	менее 0,0005

Как следует из полученных результатов заявляемый способ позволяет производить высококачественный продукт $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, соответствующий марки ЛГО-1 ГОСТ 8595-83 из испытанных солей лития. При этом электрохимические показатели операций конверсии мембранным электролизом, полученных из хорошо растворимых солей лития растворов этих солей в раствор LiOH имеют практически схожие показатели.

Проведенные испытания также показали, что при утилизации анодного хлора по предлагаемому в заявленном способе варианту, описывающему переработку анодного хлора в нейтральный гипохлорит кальция, содержание активного хлора в произведенных образцах продукта составляет 62-63 мас.% при содержании не растворимых в воде примесей, не превышающих показатель 4,3%. Степень утилизации анодного хлора составляет 99,7%.

В свою очередь испытания показали, что нейтрализация серной кислоты в отработанных сернокислотных анолитах должна производиться добавкой стехиометрического количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при условии проведения данной операции в две стадии для полной нейтрализации H_2SO_4 в анолите без необходимости введения избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

При этом на первой стадии присутствует контакт исходного отработанного анолита с отработанным осадком второй стадии, представляющим собой смесь $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с гарантированным превращением всего свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и выводом образующегося осадка $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ фильтрацией. Фильтрат, содержащий непрореагировавший остаток H_2SO_4 приводят в контакт с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, взятом в стехиометрическом отношении к H_2SO_4 , содержащейся в исходном отработанном анолите, поступающим на первую стадию нейтрализации. В процессе контакта фаз на второй стадии образуется смешанный осадок $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и обеспечивается полная нейтрализация серной кислоты. Контакт анолита с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ осуществляют в условиях интенсивного перемешивания.

Пример 2.

На лабораторном стенде, включающим три мембранных электролизера проводили испытания катионообменных мембран Nafion-438, СТИЕМ-3 и МФ-4СК-100 на предмет их пригодности для электрохимической конверсии растворов Li_2SO_4 и LiCl в раствор LiOH. Полный период испытаний составлял 219 рабочих часов. В качестве анодов испытывались: при электролизе растворов LiCl, титан, покрытый оксидом рутения (ОРТА), при электролизе растворов Li_2SO_4 платинированный титан. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Результаты испытания различных катионообменных мембран применительно к электрохимической конверсии растворов Li_2SO_4 и LiCl в раствор LiOH

Основные показатели	Раствор, используемый для конверсии					
	Водный раствор Li_2SO_4			Водный раствор LiCl		
	Nafion-438	СТИЕМ-3	МФ-4СК-100	Nafion-438	СТИЕМ-3	МФ-4СК-100
Плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$	30,0	30,0	30,0	35,0	35,0	35,0
Напряжение на ячейке электролизера - начало испытаний	4,9	5,0	5,0	3,3	4,0	4,0
Состав анолита, $\text{г}/\text{дм}^3$	Li_2SO_4 -200 H_2SO_4 -60	Li_2SO_4 -200 H_2SO_4 -60	Li_2SO_4 -200 H_2SO_4 -60	LiCl – 220 $\text{pH} - 2,0$	LiCl – 220 $\text{pH} - 2,0$	LiCl – 220 $\text{pH} - 2,0$
Состав католита, $\text{г}/\text{дм}^3$	LiOH -65 NaOH -0,060	LiOH -65 NaOH -0,061	LiOH -65 NaOH -0,062	LiOH -70 NaOH -0,31	LiOH -70 NaOH -0,30	LiOH -70 NaOH -0,31
Температура анолита, $^\circ\text{C}$	65-70	65-70	65-70	80-85	80-85	80-85
Линейная скорость движения электролитов в сепараторах газов (газоочистителях), $\text{м}/\text{ч}$	36	36	36	36	36	36
Выход щелочи по току						
начало испытаний	60,5	60,0	59,6	60,5	60,0	59,7
окончание испытаний	60,7	60,0	59,6	60,4	60,0	59,6

Как следует из полученных результатов, все мембраны, подвергнутые испытаниям пригодны для мембранного электролиза сульфатных и хлоридных литиевых растворов с получением католита в виде раствора LiOH . При этом такие показатели мембранного электролиза как напряжение на электрохимической ячейке и выход по току LiOH для испытываемых мембран практически соизмеримы, испытания также показали, что электролиз растворов LiCl для получения раствора LiOH менее энергозатратен, так как напряжение на ячейках мембранных электролизеров при электролизе сульфатного раствора всегда выше, чем при электролизе хлоридного раствора. Установленный факт объясняется более высокой электропроводностью растворов Li_2SO_4 в сравнении с растворами LiCl .

На основании полученных данных можно утверждать, что для конверсии растворов Li_2SO_4 и LiCl могут применяться и другие катионообменные мембраны - аналоги испытанных, химически устойчивые в данных средах.

Пример 3.

На лабораторной установке, выполненной в соответствии с технологической схемой, представленной на фиг. 3 проводили испытания технологии получения $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ из карбоната лития путем его использования для воспроизводства LiCl и Li_2SO_4 , поступающих на подпитку в циркулирующий контур анолитов операций мембранного электролиза растворов LiCl и Li_2SO_4 из выводимых с операции электролиза обедненных по LiCl и Li_2SO_4 отработанных электролитов. При этом воспроизводство подпиточного раствора Li_2SO_4 осуществляли прямым контактом заданного количества Li_2CO_3 с отработанным анолитом на стадии нейтрализации отработанного сульфатного анолита. Воспроизводство подпиточного раствора LiCl проводили по двум вариантам. По первому варианту анодный хлор абсорбировали в составе смеси с аммиаком (мольное отношение $\text{NH}_3:\text{Cl}_2=2:3$) деминерализованной водой с получением раствора соляной кислоты заданной концентрации, который приводили в контакт с заданным количеством Li_2CO_3 , полученный раствор смешивали с отработанным анолитом предварительно нейтрализованным до $\text{pH}=7$ карбонатом лития, получая укрепленный по LiCl раствор хлорида лития, подпитываемый в циркулирующий анолит на операции мембранного электролиза. По второму варианту анодный хлор абсорбировали пульпой карбоната лития с заданным содержанием Li_2CO_3 в присутствии заданного количества восстановителя карбамида, получая раствор LiCl заданной концентрации, который смешивали с отработанным анолитом предварительно прошедший нейтрализацию до $\text{pH}=7$ карбонатом лития, получая укрепленный по LiCl раствор хлорида лития, подпитываемый в циркулирующий анолит. В качестве исходного карбоната использовали технический карбонат лития производства SQM (Чили) состав которого представлен в табл. 6.

Таблица 6

Состав используемого технического карбоната лития

Вещество (элемент)	Li ₂ CO ₃	Cl	Na	K	Ca	Mg	SO ₄	Fe ₂ O ₃	нераст. остаток	LOI
Содержание % мас.	99,0	0,020	0,120	0,050	0,04	0,011	0,100	0,030	0,020	0,700

Доводку укреплённых и очищенных солевых растворов лития, производимых из отработанных потоков анолитов, до заданных значений концентрации Li₂SO₄ и LiCl в подпиточных растворах производили упариванием. Основные показатели проведенных испытаний представлены в табл. 7. Составы производимых при этом образцов LiOH·H₂O представлены в таблице 8. Как следует из полученных результатов, однозначно следует, что из технического карбоната лития по предлагаемому способу получают LiOH·H₂O в виде продукта высокой степени чистоты, соответствующий ЛГО-1.

Таблица 7

Основные показатели получения LiOH·H₂O из Li₂CO₃ через мембранный электролиз хорошо растворимых солей лития

Основные показатели	Получение LiOH·H ₂ O из Li ₂ CO ₃ через мембранный электролиз хорошо растворимых солей лития	
	раствор соли Li ₂ SO ₄	раствор соли LiCl
Плотность тока, А/дм ²	30,0	30,0
Состав анолита, г/дм ³	Li ₂ SO ₄ – 204 H ₂ SO ₄ – 63	LiCl – 222
Состав католита, г/дм ³	LiOH – 48,3 NaOH – 0,13	LiOH – 48,7 NaOH – 0,14
Температура электролитов, °C	67	86
Выход LiOH по току, %	60,0	60,7
Выход LiOH в товарный продукт из конверсионного раствора LiOH, %	95,9	95,9
Марка мембран	СТИЕМ-3	СТИЕМ-3
Марка анодов	титан платинированный	титан, покрытый оксидом рутения (ОРТА)
Концентрация производимой из анодного хлора HCl, г/дм ³	-	219,1
Концентрация раствора LiCl, производимого из Li ₂ CO ₃ и HCl, г/дм ³	-	255,1
Концентрация раствора LiCl производимого абсорбцией анодного хлора пульпой карбоната лития, в присутствии восстановителя, г/дм ³	-	253,4
Концентрация литиевой соли в очищенном растворе LiCl, поступающий на подпитку в циркулирующий анолит, г/дм ³	(Li ₂ SO ₄) 311	(LiCl) 328

Таблица 8

Составы образцов LiOH·H₂O, полученных из Li₂CO₃ через мембранный электролиз хорошо растворимых солей лития

Наименование показателя	Состав, % мас образцов LiOH·H ₂ O полученных из Li ₂ CO ₃ через мембранный электролиз растворов хорошо растворимых солей лития	
	Li ₂ SO ₄	LiCl
LiOH	56,71	56,70
карбонаты (CO ₃ ²⁻)	0,34	0,31
Na + K	менее 0,002	менее 0,002
Ca + Mg	менее 0,001	менее 0,001
Al	менее 0,003	менее 0,003
Fe	менее 0,0005	менее 0,0005
Si	менее 0,001	менее 0,001
Pb	менее 0,0005	менее 0,0005
Cl	менее 0,001	0,013
SO ₄	0,014	менее 0,010
PO ₄	не обнаружено	не обнаружено

При этом выход конверсионной щелочи (раствора LiOH) в твердый продукт (LiOH·H₂O) существенно зависит от содержания натрия и калия в исходном карбонате лития.

Пример 4.

На лабораторном стенде представляющим собой узел утилизации сульфат ионов, находящихся в соли H₂SO₄, проводили испытания варианта утилизации путем превращения содержащейся в отработанном сульфатном анолите серной кислоты в соль (NH₄)₂SO₄ при контакте отработанного анолита с аммиаком и высаливанием соли (NH₄)₂SO₄ из смешанного отработанного раствора Li₂SO₄ и (NH₄)₂SO₄ при его

упаривании с одновременным концентрированием анолита по Li_2SO_4 . Вариант технологического процесса утилизации серной кислоты, находящейся в составе отработанного анолита, в соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ представлен на фиг. 1. Полученные при этом результаты представлены в табл. 9.

Таблица 9

Основные показатели процесса переработки анодной серной кислоты в составе отработанного сульфатного анолита в соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Основные показатели	Количественные значения показателей
Состав отработанного сульфатного анолита, г/дм ³	Li_2SO_4 – 201,3 H_2SO_4 – 60,4
Состав отработанного анолита, после контакта с аммиаком, г/дм ³	Li_2SO_4 – 201,8 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 81,3
Состав литий аммонийного сульфатного раствора после упаривания и высаливания $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, г/дм ³	Li_2SO_4 – 261,3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 9,4
Состав сульфатного раствора после подщелачивания и азрирования, г/дм ³	Li_2SO_4 – 269,1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ < 0,05

Получаемые образцы соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ после 3-х ступенчатой противоточной промывки деминерализованной водой и сушки при 110°C содержали основного вещества в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 99,7 мас.% при содержании примеси лития менее 0,002 мас.% При этом степень использования аммиака составила 99,84%.

Пример 5.

Отработанный поток католита объемом 10 дм³ состава (г/дм³): LiOH – 120; NaOH – 8,7; KOH – 0,3 перерабатывали по заявляемому (фиг. 1-7) способу на установке, доведенной до работы в установившемся режиме. В результате переработки было получено 1850 г сухого Li_2CO_3 с содержанием основного вещества 99,9% и суммарным содержанием примеси натрия и калия менее 0,01%. Общая масса полученного сухого осадка соли NaHCO_3 и KHCO_3 составила 188,1 г при остаточном содержании лития менее 0,002%.

Источники информации.

1. Патент RU № 2071819, опубл. 20.01.97.
2. Заявка № Zealnd WO № 9859385, опубл. 1998.
3. Патент RU № 2157338, опубл. 10.10. 2000.
4. Патент RU № 21967335, опубл. 20.01.2003.
5. Патент RU № 2656452, опубл. 05.06.2018.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих соль лития, выбранную из сульфата лития, хлорида лития, моногидрата лития хлорида, карбоната лития или их смесей, включающий:

мембранный электролиз водного раствора соли лития с использованием в качестве мембраны, разделяющей катодные и анодные контуры электромагнитных ячеек, катионообменной мембраны в режиме циркуляции католита в виде раствора гидроксида лития и анолита в виде раствора соли лития, где катод для мембранного электролиза выполнен из нержавеющей стали, покрытой никелем, и указанная катионообменная мембрана выбрана из мембраны, устойчивой в средах щелочей и кислот;

вывод из потока циркулирующего католита объема католита и упаривание выведенного объема католита с получением кристаллов моногидрата лития гидроксида;

отделение образующихся кристаллов моногидрата лития гидроксида от маточного раствора, промывку водой и сушку с получением конечного моногидрата лития гидроксида высокой степени чистоты; где способ дополнительно характеризуется стадиями:

отведение образующихся в процессе электролиза катодного и анодного газов;

подачу части потока образующегося отработанного промывного раствора на операцию упаривания католита и использование части поступающего на операцию упаривания католита отработанного промывного раствора в переработке выводимого потока отработанного анолита;

возвращение части маточного раствора, образующегося после отделения кристаллов моногидрата лития гидроксида, на операцию упаривания католита;

переработку части потока отработанного католита, выводимого со стадии упаривания и представляющей собой концентрированный раствор гидроксида лития с примесью гидроксидов натрия и калия, с получением карбоната лития, который используют в переработке выводимого потока отработанного анолита;

подпитку циркулирующего потока анолита концентрированным раствором соли лития, приготовленным из исходного источника соли лития и раствора соли лития, полученного в результате переработки выводимого потока отработанного анолита.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что переработку потока отработанного католита, выводимого с операции упаривания, и представляющего собой концентрированный раствор гидроксида лития с при-

месью гидроксидов натрия и калия, осуществляют путем его смешивания с потоком водного раствора, содержащего гидрокарбонаты натрия, калия и лития, образующуюся пульпу, представляющую собой смесь твердой фазы карбоната лития и карбонатного раствора, содержащего Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , концентрируют, удаляя воду, твердую фазу карбоната лития отделяют от жидкой фазы, жидкую фазу карбонизируют путем прямого контакта с углекислым газом, переводя карбонатный раствор в гидрокарбонатную суспензию, представляющую собой смесь твердых фаз гидрокарбоната натрия и гидрокарбоната калия в растворе гидрокарбонатов натрия, калия и лития, образовавшуюся суспензию фильтруют, отделяя твердую фазу гидрокарбонатов натрия и калия от раствора содержащего гидрокарбонаты натрия, калия и лития, который направляют на смешивание с потоком выводимого с операции упаривания отработанного католита, содержащего гидроксиды лития, натрия и калия.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что использование части поступающего на операцию упаривания католита отработанного промывного раствора в переработке выводимого потока отработанного анолита включает использование отработанного промывного раствора в качестве щелочного реагента на стадии реагентной очистки раствора соли лития от примесей и в качестве регенерирующего раствора для перевода ионита из Н-формы в Li-форму на стадии ионообменной очистки.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что плотность постоянного тока водных растворов солей лития составляет 1-4 kA/m^2 , катионообменные мембраны для мембранного электролиза представляют собой мембраны Nafion-438, СТИЕМ-3, МФ-4СК-100, на стадии ионообменной очистки используют ионит Lewatit 208 TP.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития, сульфата лития в качестве анодов в процессе мембранного электролиза применяют титан с покрытием из благородных металлов, выбранных из платины, иридия, рутения или тантала, и из потока циркулирующего анолита, обедняемого по содержанию Li_2SO_4 и обогащаемого по H_2SO_4 , постоянно выводят поток анолита, и выводимый поток анолита приводят в контакт либо с CaO либо с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ либо с CaCO_3 до полной нейтрализации H_2SO_4 , образующуюся твердую фазу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отделяют от раствора Li_2SO_4 , и раствор Li_2SO_4 приводят в контакт с исходной солью сульфата лития, растворяя ее и получая раствор сульфата лития, в полученный раствор добавляют отработанный промывной раствор со стадии промывки, после чего раствор карбонизируют углекислым газом, поступающим с операции нейтрализации H_2SO_4 выводимого потока анолита, для перевода содержащихся в растворе кальция и магния в нерастворимые соединения CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, образующуюся суспензию фильтруют, отделяя осадок от раствора Li_2SO_4 , после чего реагентно очищенный раствор Li_2SO_4 направляют на ионообменную очистку путем пропускания через слой ионита Lewatit 208-TP в Li-форме, прошедший ионообменную очистку раствор Li_2SO_4 используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза, отработанный ионит регенерируют в две ступени: на первой ступени путем обработки 2,0N раствором серной кислоты, на второй ступени путем обработки 2,0N раствором LiOH , отработанные регенераты операции ионного обмена смешивают с потоком отработанного анолита перед его реагентной очисткой, а являющийся побочным продуктом мембранного электролиза катодный водород эжектируют потоком природного газа из катодного газоотделителя электролизного агрегата, и полученную смесь газов направляют в парогенератор в качестве топлива для производства греющего пара, используемого в качестве теплоносителя на операциях упаривания растворов и католита.

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что постоянно выводимый из циркулирующего потока анолита, обедняемого по Li_2SO_4 и обогащаемого по H_2SO_4 , поток анолита приводят в контакт с воздушно-аммиачной смесью для нейтрализации H_2SO_4 и получения смешанного раствора Li_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который упаривают, высаливая $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и концентрируя упариваемый раствор по Li_2SO_4 , и упаренный раствор с остатком $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ смешивают с отработанным промывным раствором со стадии промывки и приводят смешанный раствор в контакт с потоком воздуха, поступающего с операции контакта потока отработанного анолита с аммиачно-воздушной смесью и удаляя остаток аммиака из раствора Li_2SO_4 , а содержащий пары аммиака воздушный поток обогащают аммиаком из источника аммиака и направляют на операцию нейтрализации отработанного потока анолита, при этом раствор Li_2SO_4 освобожденный от аммиака после укрепления по Li_2SO_4 путем растворения в нем исходной соли Li_2SO_4 и очистки от примесей используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза.

7. Способ по п.4, отличающийся тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития, хлорида лития или моногидрата лития хлорида на операции мембранного электролиза применяют аноды из титана, покрытого оксидом рутения, и из потока циркулирующего анолита, обедняемого по содержанию LiCl постоянно выводят анолит, и выводимый поток анолита приводят в контакт с исходной солью хлорида лития, доводя концентрацию LiCl в потоке выводимого анолита до заданного значения, обогащенный по LiCl поток выводимого анолита очищают реагентной очисткой от примесей катионов металлов, а также очищают от сульфат-ионов путем добавления хлорида бария, переводя сульфат-ионы в нерастворимый осадок BaSO_4 , жидкую фазу отделяют от осадков и после ионообменной очи-

стки используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза, а выводимые из газоотделителей катодный водород и анодный хлор смешивают и подвергают пламенному сжиганию, и образующийся хлористый водород абсорбируют деминерализованной водой, производя концентрированную 36% соляную кислоту.

8. Способ по п.4, отличающийся тем, что выводимый из газоотделителя анодный хлор абсорбируют водным раствором аммиака, производя при мольном отношении $\text{NH}_3:\text{Cl}_2=8:3$ раствор NH_4Cl , а при мольном отношении $\text{NH}_3:\text{Cl}_2=2:3$ раствор 6N HCl , производимый раствор NH_4Cl упаривают, кристаллизируют NH_4Cl и сушат, а выводимый из газоотделителя катодный водород утилизируют в теплоноситель для производства греющего пара.

9. Способ по п.4, отличающийся тем, что или весь выводимый из газоотделителя анодный хлор абсорбируют раствором NaOH , производя обеззараживающий раствор гипохлорита натрия или половину объема выводимого потока хлора абсорбируют раствором NaOH , производя раствор предельно насыщенный по гипохлориту натрия, а другую половину объема выводимого потока анодного хлора абсорбируют суспензией $\text{Ca}(\text{OH})_2$, производя раствор предельно насыщенный по гипохлориту кальция, производенные растворы смешивают, высаливая нейтральный гипохлорит кальция, который отделяют от маточного раствора и сушат, из полученного маточного раствора осаждают кальций вначале добавкой NaOH , а затем добавкой Na_2CO_3 , осадок содержащий $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с примесью CaCO_3 , отделяют от раствора и направляют на приготовление суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ содержащей активный хлор в виде гипохлорит ионов, раствор делят на две равные порции, одну порцию смешивают с NaOH и направляют на операцию хлорирования для получения раствора гипохлорита натрия, другую порцию смешивают с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и также направляют на операцию хлорирования для получения раствора гипохлорита кальция.

10. Способ по п.4, отличающийся тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития, карбонат лития, соль карбоната лития применяют для воспроизводства анолитов путем перевода Li_2CO_3 в хорошо растворимые соли лития, представляющие собой хлорид лития или сульфат лития, циркулирующие в качестве анолитов в анодных контурах электролизного агрегата и обедняемые в процессе мембранного электролиза по LiCl или Li_2SO_4 .

11. Способ по п.4, отличающийся тем, что при использовании в качестве анолита водного раствора хлорида лития на операции мембранного электролиза используют аноды из титана, покрытого оксидом рутения, при этом катодный водород и анодный хлор после смешения сжигают с получением высокотемпературных паров хлористого водорода, и пары хлористого водорода охлаждают и абсорбируют деминерализованной водой в ступенчато-противоточном режиме с получением потока концентрированной 36% соляной кислоты, выводимой с первой по ходу паров HCl ступени абсорбции, поток полученной концентрированной соляной кислоты смешивают с очищенным, с использованием BaCl_2 в качестве реагента, от сульфат ионов, потоком, выводимым на очистку от сульфат ионов из потока циркулирующего анолита на операции мембранного электролиза, смешанный поток концентрированной соляной кислоты и очищенного от сульфат-ионов анолита приводят в контакт с исходным карбонатом лития и деминерализованной водой, получая поток раствора LiCl , который после очистки от примесей кальция и магния используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза.

12. Способ по п.4, отличающийся тем, что анодный хлор абсорбируют деминерализованной водой в присутствии аммиака при мольном отношении $\text{NH}_3:\text{Cl}_2=2:3$ с получением раствора 6N соляной кислоты, который смешивают с потоком реагентно очищенного анолита, выводимого на очистку от сульфат-ионов из потока циркулирующего анолита на операции мембранного электролиза, смешанный поток раствора соляной кислоты и очищенного от сульфат ионов анолита приводят в контакт с исходным карбонатом лития, получая поток раствора LiCl , который после очистки от примесей кальция и магния используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза, и катодный водород используют в качестве топлива для производства греющего пара.

13. Способ по п.4, отличающийся тем, что анодный хлор абсорбируют водной пульпой карбоната лития и в присутствии восстановителя элементного хлора, состав которого исключает в процессе абсорбции хлора загрязнение абсорбента побочными катионами и анионами, получая в качестве продукта абсорбции раствор хлорида лития, который после очистки от примесей кальция и магния используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза, причем водную пульпу для абсорбции анодного хлора готовят из деминерализованной воды, карбоната лития, полученного из отработанного католита, карбоната лития в виде исходной соли, восстановителя и потока анолита, очищенного от сульфат ионов на операции мембранного электролиза, а катодный водород используют в качестве топлива для производства греющего пара.

14. Способ по п.4, отличающийся тем, что при использовании в качестве анолита водного раствора сульфата лития, в качестве анодов на операции электролиза используют титан с покрытием из благородных металлов, выбранных их платины, иридия, тантала и рутения, выводимый из циркуляционного контура анолита обедненный сульфатом лития и обогащенный серной кислотой поток анолита приводят в контакт с исходным карбонатом лития, получая раствор сульфата лития, который после очистки от примесей используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий контур анолита.

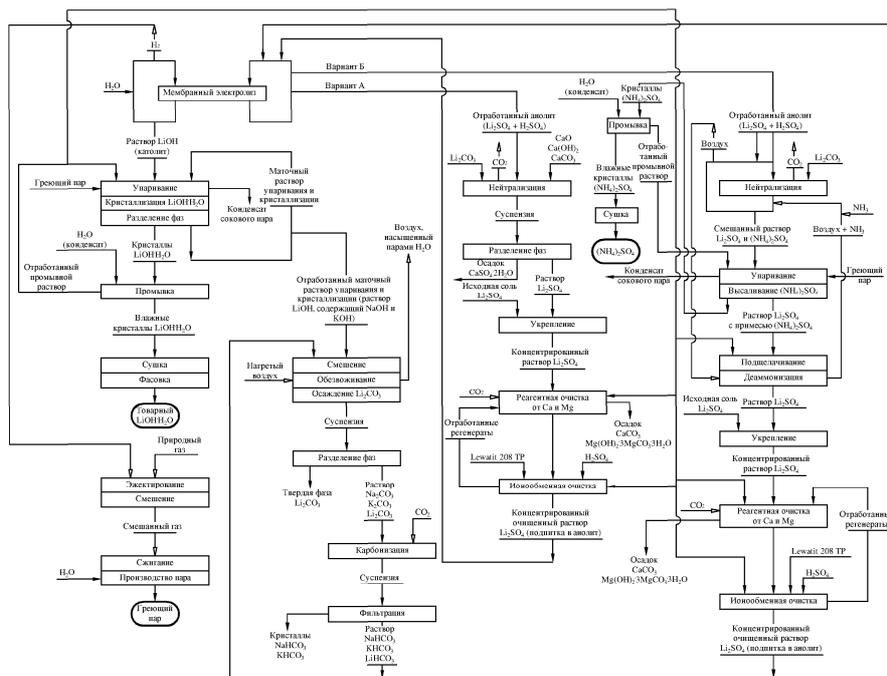
15. Способ по п.4, отличающийся тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития, смеси солей лития сульфата лития и карбоната лития из потока циркулирующего анолита, обедняемого по Li_2SO_4 и обогащенного по H_2SO_4 постоянно выводят поток анолита, и выводимый поток анолита приводят в контакт с исходной смесью солей Li_2SO_4 и Li_2CO_3 с получением раствора сульфата лития, содержащего остаточное количество H_2SO_4 , полученный раствор перерабатывают в раствор Li_2SO_4 , который используют для подпитки в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза.

16. Способ по п.4, отличающийся тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития, смеси солей хлорида лития и карбоната лития исходную смесь солей хлорида лития и карбоната лития приводят в контакт с раствором соляной кислоты и потоком анолита, выводимым из потока циркулирующего анолита, обедняемого по LiCl в процессе электролиза, производя раствор хлорида лития, и полученный раствор хлорида лития после очистки от примесей используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза.

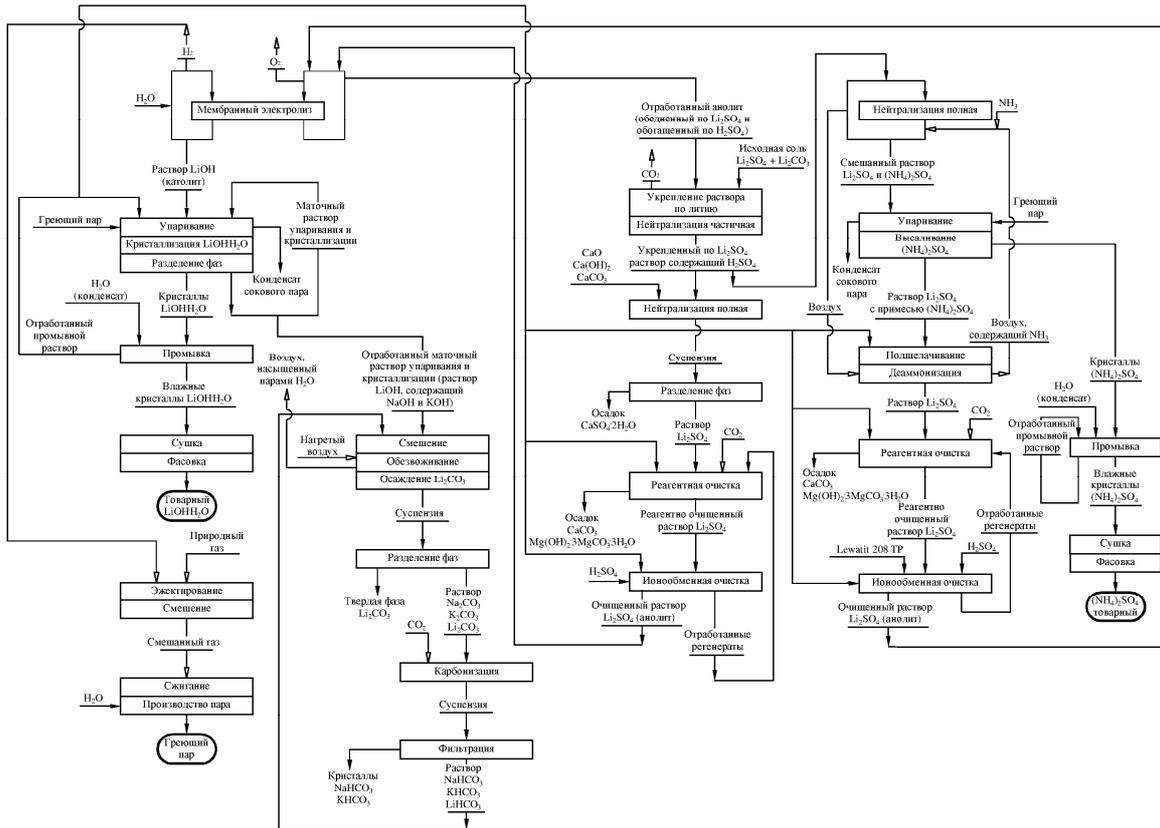
17. Способ по п.4, отличающийся тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития, смеси солей сульфата лития и хлорида лития в качестве анодов на операции мембранного электролиза используют титан с покрытием из благородного металла, выбранного из платины, иридия, тантала и рутения, и из потока циркулирующего анолита обедняемого по сульфату и хлориду лития и обогащаемого по H_2SO_4 постоянно выводят поток анолита, который приводят в контакт либо CaO , либо с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, либо с CaCO_3 до полной нейтрализации H_2SO_4 , полученный смешанный раствор Li_2SO_4 и LiCl отделяют от осадка $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, приводят в контакт с исходной смесью солей Li_2SO_4 и LiCl , растворяя ее и получая смешанный раствор Li_2SO_4 и LiCl с заданной концентрацией лития, который после очистки от примесей используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза, и катодный водород утилизируют в греющий пар.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что постоянно выводимый из обедняемого по Li_2SO_4 и LiCl циркулирующего потока анолита поток анолита после переработки используют в качестве подпиточного смешанного раствора Li_2SO_4 и LiCl в циркулирующий поток анолита, а выводимый из газоотделителя анодный хлор перерабатывают либо в 36% соляную кислоту, либо в NH_4Cl , либо в раствор гипохлорита натрия, либо в нейтральный гипохлорит кальция.

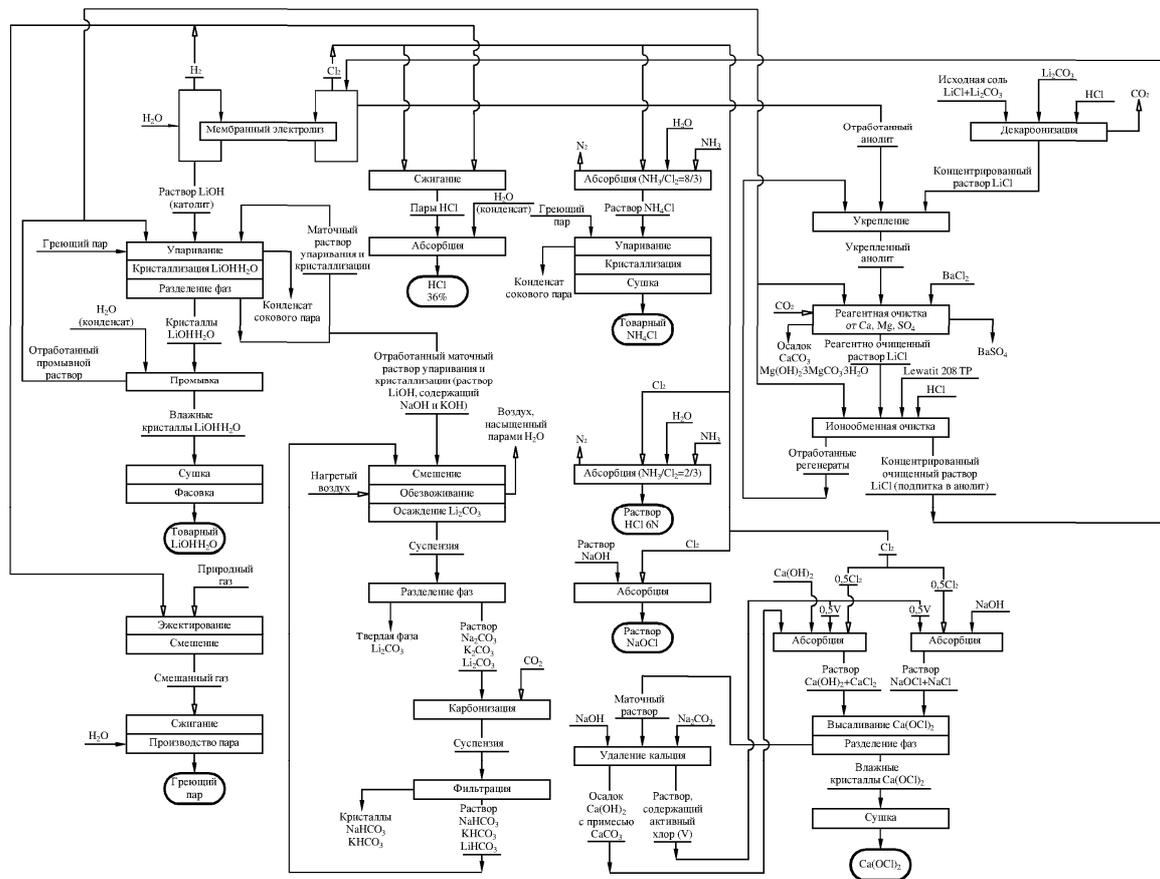
19. Способ по п.4, отличающийся тем, что при использовании в качестве материала, содержащего соль лития, смеси солей из сульфата лития, хлорида лития и карбоната лития из потока циркулирующего анолита обедняемого по Li_2SO_4 и LiCl и обогащаемого по H_2SO_4 постоянно выводят поток анолита, который вначале приводят в контакт с исходной смесью солей Li_2SO_4 , LiCl и Li_2CO_3 , получая смешанный раствор с заданной концентрацией по литию, и полученный смешанный раствор перерабатывают в смешанный раствор Li_2SO_4 и LiCl , который используют в качестве подпиточного раствора в циркулирующий поток анолита на операции мембранного электролиза.



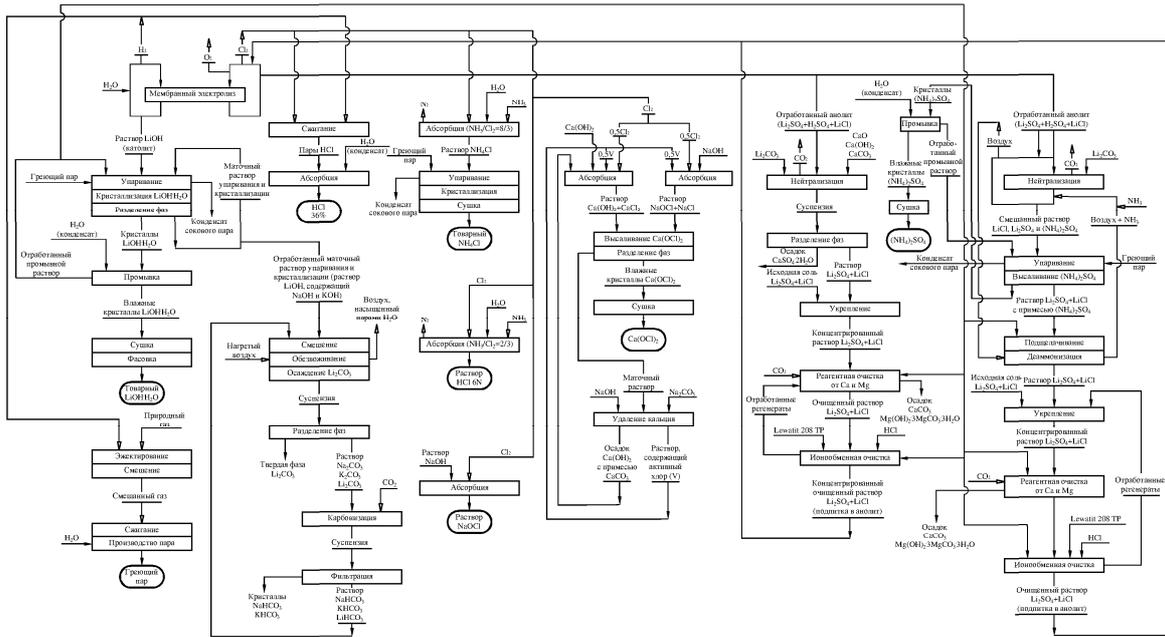
Фиг. 1



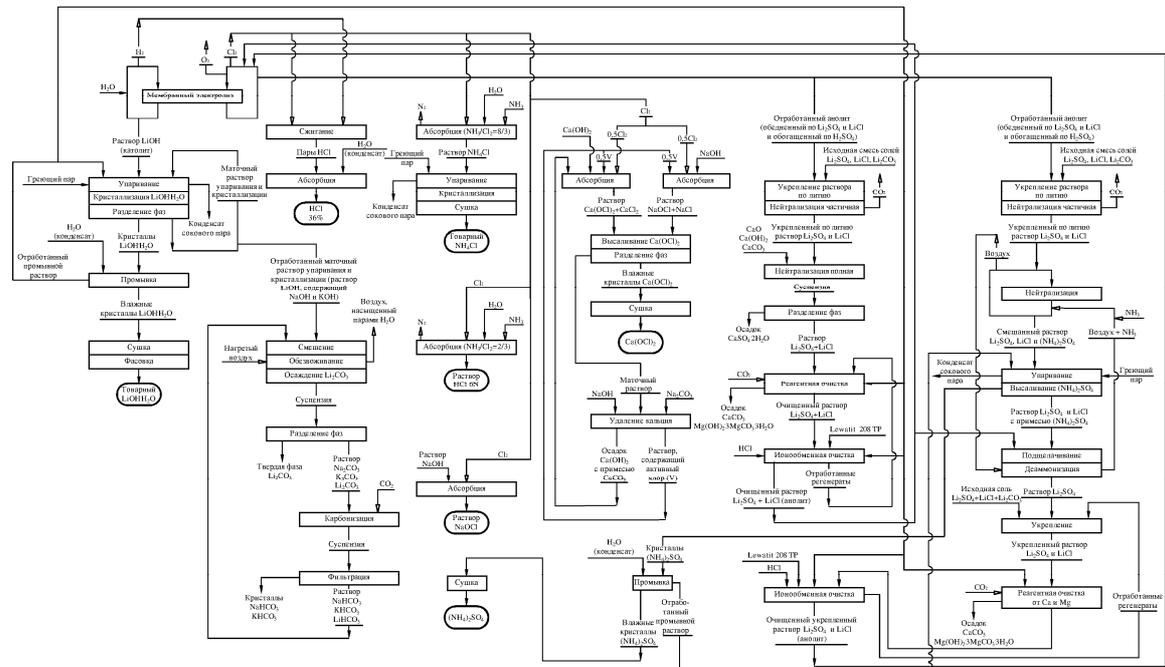
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

