

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202491830 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.10.21

(22) Дата подачи заявки  
2022.12.19

(51) Int. Cl. C01D 15/02 (2006.01)  
C22B 26/12 (2006.01)  
C22B 3/06 (2006.01)  
C22B 3/22 (2006.01)  
C01D 15/08 (2006.01)

(54) СПОСОБ И СИСТЕМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТИЕВОГО ПРОДУКТА

(31) 2022900080

(32) 2022.01.17

(33) AU

(86) PCT/AU2022/051538

(87) WO 2023/133608 2023.07.20

(71) Заявитель:  
АйСизСАйПи ПТИ ЛТД (AU)

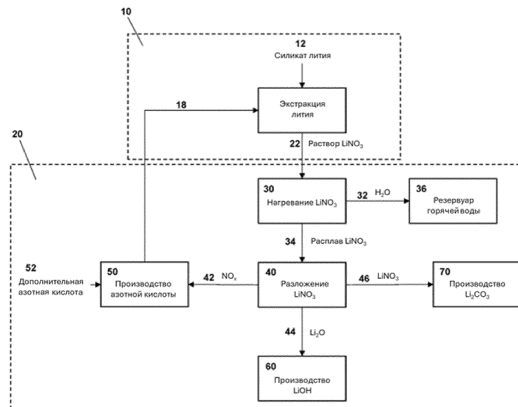
(72) Изобретатель:

Ханвик Ричард Джеймс (AU)

(74) Представитель:

Абильманова К.С. (KZ)

(57) Раскрыты способ и система получения литиевого продукта из раствора, содержащего нитрат лития. Раствор, содержащий нитрат лития, можно получить путем взаимодействия литийсодержащего силиката металла с азотной кислотой. Способ и система включают подвергание раствора, содержащего нитрат лития, первой процедуре термической обработки (в одном или нескольких нагреваемых резервуарах), в которой удаляются вода и азотная кислота (если она присутствует), и посредством чего полученная суспензия, обогащенная кристаллами нитрата лития, нагревается для получения расплавленной жидкости. Процесс и система также включают передачу расплавленной жидкости на вторую процедуру термической обработки (в дополнительном нагреваемом резервуаре), в которой расплавленную жидкость нагревают для существенного разложения нитрата лития до оксида лития.



A1

202491830

202491830

A1

# СПОСОБ И СИСТЕМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТИЕВОГО ПРОДУКТА

## 1. ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Раскрыты способ и система для получения литиевого продукта из раствора, содержащего нитрат лития. Раствор, содержащий нитрат лития, обычно получают способом, в котором литий извлекается из минерала силиката лития с использованием азотной кислоты. Литиевый продукт также может быть преобразован в продукты, востребованные пользователями литиевых химикатов, в частности, карбонат лития и гидроксид лития. Металлический литий также может быть произведен.

## 2. ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Литий широко распространен в земной коре, его средняя концентрация составляет около 20 частей на миллион, что делает его менее распространенным, чем другие ценные металлы, такие как железо и алюминий, но гораздо более распространенным, чем драгоценные металлы, такие как золото и платина. Одной из наиболее быстро растущих областей конечного использования лития является аккумуляторная промышленность. Ожидается, что использование литий-ионных аккумуляторов для электромобилей (EV) продолжит стимулировать рынок лития, поскольку спрос на электромобили также продолжает расти. Кроме того, растет спрос на литий в других областях применения, включая системы хранения энергии и в качестве легирующего металла. Конечным результатом является то, что для того, чтобы поставки лития могли удовлетворить постоянно растущий спрос, необходимы процессы стабильного производства лития.

Извлечение лития из морской воды вряд ли будет экономически целесообразно из-за очень низких концентраций лития в морской воде (менее 0,2 частей на миллион по весу). И это несмотря на то, что в морской воде содержится более 200 миллиардов тонн лития.

В настоящее время производство лития из солей составляет большую часть мирового производства лития. Большинство этих солей добывают из южноамериканских соленых озер (саларов) в так называемом регионе «Литиевого треугольника», простирающегося через Аргентину, Боливию и Чили. Однако есть несколько недостатков того, что рынок лития в значительной степени зависит от солей Южной Америки как основного источника лития. К ним относятся вопросы суверенного риска, экологические проблемы и неопределенность относительно количества экономически извлекаемого лития, содержащегося в солях этого источника. Кроме того, когда

солнечное испарение используется в качестве одного из этапов процесса извлечения лития из солей подобных источников, то время обработки значительно увеличивается (до нескольких лет), а это означает, что этим процессам требуется время, чтобы отреагировать на колебания спроса на литий.

5           Мировые поставки лития все чаще удовлетворяются за счет его извлечения из литийсодержащих силикатных минералов твердых пород. Традиционные способы извлечения лития из силикатных минералов твердых пород дороги, сложны, опасны и экологически сложны. До недавнего времени это означало, что интерес к этим источникам лития был очень мал.

10           Автор настоящего изобретения изобрел (WO2017/106925) усовершенствованный способ извлечения лития из силикатных минералов с использованием азотной кислоты, что обеспечивает улучшение по сравнению с известным уровнем техники, которому уже более полувека. Соответствующее содержание WO2017/106925 включено в настоящее описание посредством перекрестных ссылок. Способ WO2017/106925 представляет собой «замкнутый» процесс, в котором основное химическое вещество, используемое для извлечения литиевых соединений из силиката металла, а именно азотная кислота, может быть извлечено для повторного использования при экстракции дополнительно литиевых соединений из силиката металла. WO2017/106925 описывает, как нитрат лития, образовавшийся в результате реакции силиката металла с азотной кислотой, может быть очищен и дополнительно преобразован в литиевые продукты для использования в производстве литиевых батарей (т.е. карбонат лития и гидроксид лития). WO2017/106925 также описывает, как промежуточный продукт оксида лития может быть преобразован (т.е. восстановлен) в металлический литий. Однако в способе WO2017/106925 очистка нитрата лития включает подвергание раствора нитрата лития стадии кристаллизации, на которой образуется промежуточный кристалл нитрата лития. Это промежуточное соединение представляет собой практически чистый кристаллический продукт нитрата лития, который затем дополнительно перерабатывается в гидроксид лития. Кристаллизация является энергоемким процессом и не обязательно дает какие-либо дополнительные преимущества с точки зрения требуемой чистоты конечного продукта для его предполагаемого конечного использования.

Другие предпосылки при производстве лития включают географическое расположение источника добычи руды, тип перерабатывающего завода, требования потребителя и связанные с этим затраты на транспортировку лития между каждым

источником, заводом и потребителем. Например, транспортировка лития в виде руды не так экономична, как транспортировка лития в виде оксида на основе лития. Кроме того, транспортировка лития в виде оксида более экономична по сравнению с транспортировкой лития в виде гидроксида или карбоната на основе лития. Разбиение  
5 процесса на этапы, при котором часть процесса выполняется вблизи источника руды, а оставшаяся часть выполняется вблизи аккумуляторного завода или на самом аккумуляторном заводе, может обеспечить средство минимизации затрат на транспортировку лития. Например, руду можно добывать и перерабатывать в продукт оксида лития на обогатительном заводе, находящемся рядом с рудником. Затем оксид  
10 лития можно транспортировать на завод по производству аккумуляторов для дальнейшей переработки в гидроксид и т.д.

Вышеупомянутые ссылки на уровень техники не означают признания того, что такой уровень техники составляет часть общеизвестных и/или общих знаний специалиста в данной области. Вышеупомянутые ссылки также не предназначены для  
15 ограничения применения способа и системы, раскрытых здесь.

### **3. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

В первом аспекте настоящего документа раскрыт способ получения литиевого продукта из раствора, содержащего нитрат лития. Раствор, содержащий нитрат лития, можно получить путем взаимодействия литийсодержащего силиката металла с азотной  
20 кислотой. Например, раствор, содержащий нитрат лития, можно получить способом, раскрытым в WO2017/106925. Здесь термин «литиевый продукт» может включать нитрат лития, оксид лития, карбонат лития, гидроксид лития и металлический литий (среди других продуктов, содержащих литий).

Способ может включать обработку раствора, содержащего нитрат лития, посредством первой процедуры термической обработки. При первой процедуре термической обработке можно удалить воду и азотную кислоту (если она присутствует). Полученную суспензию, обогащенную кристаллами нитрата лития, можно нагреть для  
25 получения расплавленной жидкости. Нагревание для получения расплавленной жидкости может происходить в отдельном резервуаре/стадии.

Процесс может также включать пропускание расплавленной жидкости на вторую процедуру термической обработки. При второй процедуре термической обработки расплавленная жидкость может быть нагрета для существенного, практически полного  
30 разложения нитрата лития до оксида лития. Как указано выше, оксид лития может представлять собой «литиевый продукт», полученный данным способом, или оксид

лития может быть подвергнут дальнейшей обработке с получением, например, карбоната лития, гидроксида лития и/или металлического лития (среди других продуктов).

Способ и система, раскрытые здесь, имеют явные преимущества по сравнению с уровнем техники в том, что гидроксид лития аккумуляторного качества и карбонат лития товарного качества могут быть получены из раствора, содержащего нитрат лития, с использованием относительно простой технологической схемы. Например, процесс и система могут иметь меньше стадий очистки, чем предыдущие процессы, известные из уровня техники (включая способ заявителя, раскрытый в WO2017/106925), что снижает капитальные/эксплуатационные затраты и эксплуатационную сложность.

Кроме того, относительная простота позволяет размещать описанные здесь способ и систему рядом с существующими литиевыми рудниками и обогатительными фабриками. Например, процесс и система могут быть «модульными/контейнерными», как более подробно описано ниже. Оборудование и сооружения для процесса и системы могут принадлежать и эксплуатироваться теми же владельцами/операторами, что и рудники/обогатительные фабрики, что позволяет им увеличивать ценность своей исходной продукции. Гибкость процесса и системы может дополнительно позволить владельцам/операторам завершать процесс, например, стадией, на которой конечным продуктом является оксид лития. Поскольку оксид лития содержит высокий по весу процент лития, транспортировка продукта, содержащего оксид лития, обеспечивает еще большее снижение транспортных расходов, чем транспортировка более привычных конечных продуктов лития (гидроксида/карбоната). Оксид лития можно продавать напрямую, например, заводам по производству аккумуляторов, которые при необходимости могут перерабатывать менее чистый оксид в гидроксид лития высокой чистоты на своих собственных предприятиях. В качестве альтернативы владелец/оператор может принять решение производить гидроксид лития (и карбонат) высокой чистоты на месте, просто используя дополнительное оборудование (например, кристаллизатор гидроксида лития).

В некоторых вариантах реализации при второй процедуре термической обработки оксиду лития, полученному в ходе разложения нитрата лития, обеспечивается возможность всплывать на поверхность расплавленной жидкости, тем самым создавая верхний поток суспензии оксида лития и нитрата лития и нижний поток раствора нитрата лития. Такая стадия флотации может облегчить отделение нитрата лития от оксида лития.

В этом отношении в некоторых вариантах осуществления способ может дополнительно включать пропускание суспензии оксида лития и нитрата лития на стадию разделения. На стадии разделения нитрат лития может быть существенно извлечен из оксида лития. Например, на стадии разделения могут образовываться кристаллы оксида лития.

Например, в некоторых вариантах реализации стадия разделения может включать стадию удаления жидкостей, на которой нитрат лития существенно удаляется в виде жидкости из твердого оксида лития, тем самым образуя кристаллы оксида лития. Например, стадия удаления жидкостей может включать шнековый пресс.

В некоторых вариантах реализации кристаллы оксида лития могут быть переданы на стадию гашения. На стадии гашения к кристаллам оксида лития можно добавить контролируемое количество воды и тем самым получить раствор, содержащий моногидрат гидроксида лития. Раствор, содержащий моногидрат гидроксида лития, может представлять собой один из продуктов процесса.

В некоторых вариантах реализации раствор, содержащий гидроксид лития, может быть подвергнут стадии кристаллизации (например, для получения более чистой формы моногидрата гидроксида лития). На стадии кристаллизации раствор гидроксида лития можно концентрировать и кристаллизовать с образованием кристаллического моногидрата гидроксида лития.

В некоторых вариантах реализации кристаллизованный моногидрат гидроксида лития можно отделить от раствора, получая тем самым практически не содержащий жидкости кристаллический продукт гидроксида лития. Например, разделение может быть достигнуто центрифугированием. Полученные кристаллы моногидрата гидроксида лития могут представлять собой один из продуктов процесса.

В некоторых вариантах реализации раствор нитрата лития, отделенный от оксида лития на стадии разделения, можно собирать для дальнейшей переработки. Например, дополнительная обработка может включать добавление карбонатного соединения к раствору нитрата лития (например, на стадии осаждения карбоната лития), так что литий может реагировать с карбонатом, образуя тем самым карбонат лития. Дальнейшая обработка может осуществляться в условиях, способствующих осаждению карбоната лития.

В некоторых вариантах реализации осадок карбоната лития можно отделить от раствора. Например, разделение может быть достигнуто с использованием

обезвоживающей центрифуги. Осадок карбоната лития может представлять собой один из продуктов процесса.

В некоторых вариантах реализации раствор, отделенный от осадка карбоната лития, можно использовать повторно в качестве щелочного раствора. Щелочной раствор можно использовать на стадии процесса реакции литийсодержащего силиката металла с азотной кислотой. Щелочной раствор можно использовать в качестве нейтрализующего раствора.

В некоторых вариантах реализации карбонатное соединение может содержать карбонат натрия и/или карбонат калия, которые могут образовываться при добавлении карбоната натрия или карбоната калия в качестве карбонатного соединения.

В некоторых вариантах реализации раствор, отделенный от кристаллизованного моногидрата гидроксида лития, можно направить на дальнейшую обработку указанного карбонатного соединения. Например, отделенный раствор можно направить на стадию осаждения карбоната лития.

В некоторых вариантах реализации первая процедура термической обработки может включать двухступенчатую термическую обработку. Двухступенчатая термическая обработка может включать первую стадию нагрева, на которой раствор, содержащий нитрат лития, нагревается почти до кипения для удаления воды и азотной кислоты (если она присутствует). Двухступенчатая термическая обработка может дополнительно включать вторую стадию нагрева, на которой полученную почти кипящую суспензию нитрата лития нагревают до температуры около 400°C для расплавления нитрата лития в суспензии. Обычно, поскольку эти ступени работают при разных температурах, ступени (например, резервуары) разделяются. Впрочем, стадии могут выполняться в одном резервуаре, функционирующем в разных условиях.

В некоторых вариантах реализации первая процедура термической обработки может привести к образованию потока пара, содержащего воду и азотную кислоту (если она присутствует). Поток испарений можно собирать и конденсировать. Например, поток конденсированных испарений может содержать технологическую воду и/или разбавленный раствор азотной кислоты.

В некоторых вариантах реализации температура расплавленного нитрата лития во второй процедуре термической обработки может составлять около 600°C. Такие температуры могут привести к разложению расплавленного нитрата лития на оксид лития и оксиды азота. Газообразный поток, содержащий оксиды азота, можно собирать и, например, подавать в процесс производства азотной кислоты. Азотная кислота может

быть повторно использована для извлечения большего количества лития из минерального сырья силиката лития в технологическом процессе.

В некоторых вариантах реализации раствор, содержащий нитрат лития, который пропускают на первую процедуру термической обработки, может практически не содержать примесей. Например, раствор нитрата лития мог быть обработан в соответствии с процедурами очистки, изложенными в WO2017/106925.

Например, раствор, содержащий нитрат лития, который пропускают на первую процедуру термической обработки, можно получить с помощью процесса экстракции, в котором литийсодержащий силикат металла может взаимодействовать с азотной кислотой. Процесс экстракции может включать смешивание силикатного минерала с азотной кислотой. Процесс экстракции может также включать подвергание смеси процессу выщелачивания в таких условиях, что литий, содержащийся в силикатном минерале, может быть выщелочен в водную фазу в виде нитрата лития.

Процесс экстракции может дополнительно включать пропускание выщелоченного раствора на стадию разделения твердой и жидких фаз для удаления оставшихся твердых веществ/частиц.

Процесс экстракции также может дополнительно включать необязательное нагревание отделенного выщелоченного раствора для отгонки воды и азотной кислоты в виде потока пара. Поток паров воды и азотной кислоты можно собирать и использовать при регенерации азотной кислоты. Азотную кислоту можно переработать для извлечения большего количества лития из минерального сырья силиката лития.

Процесс экстракции может дополнительно включать воздействие на выщелоченный раствор ряда реакционных условий, при которых загрязняющие вещества могут в значительной степени осаждаться из раствора. Наконец, процесс экстракции может включать пропускание раствора через стадию фильтрации для удаления осадков, в результате чего получается существенно свободный от примесей раствор, содержащий нитрат лития, который затем можно направить на первую процедуру термической обработки.

В некоторых вариантах реализации азотная кислота, образующаяся из потока пара второй процедуры термической обработки, может образовывать, по меньшей мере, часть азотной кислоты, смешиваемой с силикатным минералом в процессе экстракции.

В некоторых вариантах реализации литийсодержащий силикат металла может содержать сподумен ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ). Литийсодержащий силикат металла может также включать любой из ряда других литийсодержащих силикатных минералов, включая,



помимо прочего, петалит  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ , эвкрипит  $\text{LiAlSiO}_4$ , амблигонит  $(\text{Li,Na})\text{AlPO}_4(\text{F,OH})$  и различные минералы группы слюды, включающей лепидолит  $\text{K}(\text{Li,Al,Rb})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$  и циннвальдит  $\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$ . Литийсодержащий силикат металла может также включать литий-борный минерал жадарит  $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$ , который также обозначается как  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{SiO}_2)_2 \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Также во втором аспекте настоящего изобретения раскрыта система для получения литиевого продукта из раствора, содержащего нитрат лития. Как указано выше, литиевый продукт, производимый системой, может включать нитрат лития, оксид лития, карбонат лития, гидроксид лития и металлический литий (среди других продуктов, содержащих литий). Система включает один или несколько нагреваемых резервуаров, в которых раствор, содержащий нитрат лития, может быть нагрет до такой степени, что вода и азотная кислота (если она присутствует) могут быть удалены в виде пара, и полученная в результате суспензия, обогащенная кристаллами нитрата лития, может образовывать расплавленную жидкость.

Система может также включать дополнительный нагреваемый резервуар, в котором расплавленная жидкость может нагреваться для существенного/практически полного разложения нитрата лития до оксида лития.

В некоторых вариантах реализации дополнительный нагреваемый резервуар может быть выполнен в виде флотационной камеры. В сконфигурированном таким образом дополнительном нагреваемом резервуаре, по мере разложения нитрата лития, оксид лития может всплывать, тем самым создавая верхний поток суспензии оксида лития и нитрата лития и нижний поток нитрата лития. Верхний поток может быть направлен на стадию разделения твердой и жидкой фаз.

В некоторых вариантах реализации дополнительный нагреваемый резервуар может производить газообразный поток, содержащий оксиды азота. Дополнительный нагреваемый резервуар также может быть герметизирован для предотвращения выхода/утечки таких газов в атмосферу. В некоторых вариантах реализации дополнительный нагреваемый резервуар может быть нагрет опосредованно, например, посредством электрической индукции.

В некоторых вариантах реализации стадия разделения твердых веществ и жидкостей может включать шнековый пресс, в котором оксид лития может быть существенно отделен от нитрата лития.

В некоторых вариантах реализации один или несколько нагреваемых резервуаров могут содержать испаритель. В испарителе раствор, содержащий нитрат лития, может быть нагрет так, чтобы вызвать испарение воды в виде пара вместе с азотной кислотой (если она присутствует), и таким образом может быть получен пересыщенный раствор нитрата лития.

В некоторых вариантах реализации один или несколько нагреваемых резервуаров могут дополнительно содержать плавильный резервуар, в который можно подавать насыщенный или пересыщенный раствор нитрата лития. В плавильном резервуаре перенасыщенный раствор нитрата лития можно нагревать для расплавления нитрата лития. Плавильная емкость может нагреваться напрямую или опосредованно, например, посредством электрической индукции.

Как указано выше, один или несколько нагреваемых резервуаров могут содержать испаритель, отдельный от плавильного резервуара. Однако в некоторых вариантах реализации испарение и плавление могут осуществляться в одном резервуаре, который работает в разных условиях.

В некоторых вариантах реализации система может дополнительно включать установку по производству азотной кислоты. Газообразный поток, содержащий оксиды азота, производимый главным образом в дополнительном нагреваемом резервуаре, может быть направлен на установку для производства азотной кислоты. Как указано выше, азотную кислоту можно повторно использовать для извлечения большего количества лития из минерального сырья силиката лития.

В некоторых вариантах осуществления может быть предусмотрен конденсатор для сбора и конденсации пара из одного или нескольких нагреваемых резервуаров и, если он имеется, из испарителя.

В некоторых вариантах реализации система может дополнительно содержать устройство, предназначенное для производства кристаллического продукта гидроксида лития из оксида лития, полученного в дополнительном нагреваемом резервуаре.

В некоторых вариантах реализации система может дополнительно содержать устройство, предназначенное для производства продукта карбоната лития из нижнего потока, содержащего нитрат лития. Устройство также может быть приспособлено для производства продукта карбоната лития из нитрата лития, полученного на стадии разделения твердой фазы и жидкости.

#### 4. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ФИГУР ЧЕРТЕЖЕЙ

Варианты осуществления способа и системы далее будут описаны только в качестве примера со ссылками на следующие чертежи, на которых:

5 **На фигуре 1** представлена обобщенная блок-схема всего процесса извлечения литиевых продуктов из литийсодержащего силикатного минерала.

**На фигуре 2** представлено схематическое изображение технологической схемы процесса извлечения лития из раствора, содержащего нитрат лития.

**На фигуре 3** представлено схематическое изображение технологической схемы первой процедуры термической обработки.

10 **На фигуре 4** представлено схематическое изображение технологической схемы второй процедуры термической обработки.

**На фигуре 5** представлена принципиальная технологическая схема установки производства азотной кислоты.

15 **На фигуре 6** представлено схематическое изображение технологической схемы участка производства гидроксида лития, на котором оксид лития преобразуется в моногидрат гидроксида лития.

**На фигуре 7** представлено схематическое изображение технологической схемы участка производства карбоната лития, на котором нитрат лития перерабатывается в карбонат лития.

20 **На фигурах 8 и 9** представлены схемы технологических процессов, в которых очищенный нитрат лития получают из литийсодержащего силикатного минерала, причем очищенный нитрат лития направляют в процесс, показанный на фигуре 2.

#### 5. ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

В следующем подробном описании сделаны ссылки на приложенные чертежи, 25 которые составляют часть подробного описания. Иллюстративные варианты реализации, описанные в подробном описании, изображенные на чертежах и определенные в формуле изобретения, не предназначены для ограничения изобретения. Могут быть использованы другие варианты осуществления и могут быть внесены другие изменения, не выходящие за пределы сущности или объема представленного предмета изобретения.

30 Будет легко понять, что аспекты настоящего изобретения, как в целом описано здесь и проиллюстрировано на чертежах, могут быть расположены, заменены, объединены, разделены и сконструированы в широком разнообразии различных конфигураций, каждая из которых рассматривается в этом раскрытии.

Следующее описание раскрывает вариант осуществления способа и системы для извлечения продуктов лития из раствора, содержащего нитрат лития. Из раствора, содержащего нитрат лития, можно получить, как минимум, три литиевых продукта (оксид лития, гидроксид лития и карбонат лития), а также азотную кислоту. Способ и система предназначены для добавления к предшествующему процессу, в котором литий выщелачивают из литийсодержащего силиката металла с образованием раствора, содержащего нитрат лития. Пример этого предшествующего процесса описан ниже со ссылкой на фиг. 8 и 9. Способ и система имеют преимущества перед уровнем техники в том, что нитрат лития не требует кристаллизации перед производством литиевых продуктов.

На фиг. 1 представлена концептуальная схема, изображенная в виде простой блок-схемы, процесса 10 экстракции лития, в котором раствор, содержащий нитрат лития, 22 получают из литийсодержащего силиката металла 12 и азотной кислоты 18. Процесс 10 экстракции лития и получение очищенного раствора нитрата лития 22 проиллюстрированы и описаны более подробно ниже со ссылкой на фиг. 8 и 9.

К процессу 10 экстракции лития добавлен процесс 20 для извлечения продуктов лития из очищенного раствора нитрата лития 22. Процесс 20 описан более подробно ниже со ссылкой на фиг. 2-7.

Обычно процесс 10 экстракции лития из литийсодержащего силиката металла с использованием азотной кислоты будет первым этапом процесса, как описано в способе заявителя, изложенном в WO2017/106925, соответствующее содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки. В этом отношении после первоначальной очистки раствора, содержащего нитрат лития, раствор направляют на первую стадию термической обработки процесса 20, то есть вместо подачи в кристаллизатор по WO2017/106925.

Однако следует понимать, что раствор, содержащий нитрат лития, можно получить другими способами. Например, раствор, содержащий нитрат лития, может быть получен путем химической обработки солевых растворов, содержащих литий, с использованием способа, раскрытого в одновременно рассматриваемой патентной заявке заявителя WO2020/107074, соответствующее содержание которой включено сюда посредством ссылки.

Следует понимать, что процессы 10 и 20, проиллюстрированные на фиг. 1-9 могут быть модульными/контейнерными, при этом каждый модуль/контейнер может определять отдельный(е) этап(ы) общего процесса. Кроме того, каждый

модуль/контейнер в основном может быть изготовлен и собран в заводских условиях, а затем транспортирован на площадку нового литейного завода и собран там быстро и удобно. Это представляет собой привлекательный вариант, поскольку заводы по переработке литейной руды, как правило, расположены в отдаленных районах (например, рядом с расположенными на них рудниками и обогатительными фабриками). В отдаленных районах затраты на строительство нефтеперерабатывающих заводов обычно намного выше, чем в более густонаселенных районах. Кроме того, в отдаленных районах поиск квалифицированных операторов является более сложной и дорогостоящей задачей; сроки строительства могут быть отложены на длительный период из-за ненастной погоды. С другой стороны, преимущества строительства нефтеперерабатывающих заводов рядом или вблизи рудников по добыче литейной руды и обогатительных фабрик очевидны, по крайней мере, для процессов 10 и 20 на фиг. 1-9. Например, это однозначно и существенно устраняет необходимость транспортировки больших количеств дорогостоящих и опасных химических веществ из шахт/обогатительных фабрик на удаленные места переработки, а также исключает транспортировку в подходящее, безвредное место захоронения в значительной степени бесполезных химических отходов. Кроме того, единственный остаток от процессов 10 и 20 на фиг. 1-9 представляет собой выщелоченные сподуменовые концентраты, инертное, свободно дренируемое, мелкодисперсное твердое вещество, которое можно удобно вернуть на место добычи, где оно может быть смешано с обычно гораздо большими количествами отходов, образующихся на обогатительных фабриках.

Например, в пилотном масштабе модульная/контейнерная установка может включать до четырех таких модулей. Технологическое оборудование может быть установлено на трех платформах, каждая из которых имеет площадь стандартного «20-футового» (TEU) морского контейнера. Размеры TEU могут быть такими, что все технологическое оборудование будет иметь высоту менее 2,8 метра, что позволяет перевозить его автомобильным транспортом. Оборудование можно закрепить на кислотостойком основании/полу из стеклопластика. Базовую раму можно сформировать в виде ограждения для предотвращения любых разливов и утечек. Пол может быть усилен, чтобы выдержать рабочий вес и нормальные нагрузки при работе оборудования.

Модули/контейнеры можно собирать последовательно. Например, это может позволить оценить предшествующие процессы (например, стадию процесса 10 на фигурах 8 и 9) и продемонстрировать их производительность при построении последующих модулей/контейнеров. Первый модуль/контейнер может быть готов к

работе в течение трех месяцев после принятия решения о начале строительства, а последующие модули/контейнеры могут вводиться последовательно (например, с интервалом в 4–6 недель), чтобы весь процесс мог быть реализован в течение 6 месяцев после принятия решения о продолжении строительства.

5 Производство очищенного насыщенного выщелоченного раствора (НВР) с высоким содержанием нитрата лития

Как указано в WO2017/106925 и как более подробно показано на фиг. 1, 8 и 9, для получения очищенного раствора нитрата лития 22 для использования в процессе 20, показанном на фигурах 2-7, силикат металла, содержащий литий, 12, такой как  $\alpha$ -сподумен, сначала активируется, например, путем прокаливания, тем самым образуя в первую очередь  $\beta$ -сподумен.  $\beta$ -сподумен (фиг. 8) образует исходный материал 800 для процесса, показанного на фиг. 8 и 9.

10 Разложение сподумена в азотной кислоте (Модуль 1 опытно-промышленной установки)

15  $\beta$ -Сподумен 800 подается в смеситель сырья 802, где он смешивается с потоком концентрированной азотной кислоты 804, номинально 50%, но в диапазоне от 28% до 68%, и в избытке (например, это показано как поток 18 на фиг. 1). Азотную кислоту 804 можно производить на установке 50 по производству азотной кислоты (описанной ниже).

Как только партия смешивается в смесителе сырья 802, содержимое смесителя 20 переливается в резервуар для хранения сырья 806, который имеет форму закрытого полипропиленового резервуара, оснащенного мешалкой для предотвращения разделения сырьевых материалов. В резервуаре 806 содержимое смешивается и поддерживается при температуре окружающей среды (например,  $\sim 25^\circ\text{C}$ ). В процессе 10 резервуар 806 может служить в качестве «буфера» потока, в результате чего его содержимое может 25 периодически дополняться, но затем непрерывно подаваться в реактор расщепления/распада 820, в котором  $\beta$ -сподумен «расщепляется», т.е. выщелачивается, азотной кислотой.

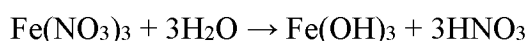
В реакторе расщепления 820 смесь азотной кислоты и  $\beta$ -сподумена подвергается воздействию повышенных температур и давлений, чтобы вызвать высвобождение лития 30 из матрицы  $\beta$ -сподумена и образование раствора, содержащего нитрат лития и другие примеси. Другие примеси, присутствующие в  $\beta$ -сподумене, которые могут быть выщелочены одновременно с литием с образованием части раствора, могут включать железо, алюминий, кремнезем, калий и натрий.

Содержимое резервуара 806 перекачивается из резервуара в реактор расщепления 820 с помощью подходящего питательного насоса 808 реактора. Насос 808 может включать перистальтический насос, оснащенный приводом с регулируемой скоростью для регулирования потока суспензии  $\beta$ -сподумена/азотной кислоты в реактор расщепления 820. Насос 808 обычно создает давление в суспензии до манометрического давления 6-8 бар и пропускает ее через регенеративный спиральный теплообменник 810 (подходящим спиральным теплообменником является титановый теплообменник, поставляемый Альфа Лаваль). В теплообменнике 810 поток горячей суспензии 812, который выходит из реактора расщепления 820, предварительно нагревает суспензию  $\beta$ -сподумена/азотной кислоты так, что суспензия может достигать температур, близких к максимуму 180°C, когда она проходит в реактор расщепления 820. Может быть предусмотрен дополнительный электрический нагреватель 814. Обычно электрический нагреватель 814 используется только во время запуска и сбоя в процессе. В любом случае теплообменник 810 и, необязательно, электрический нагреватель 814 вместе повышают температуру суспензии, подаваемой в реактор расщепления 820, до максимума 180°C.

Реактор расщепления 820, как изображено, включает трехкамерный автоклав (и изготовлен в основном из титана). Во время нормальной работы примерно одна треть общего объема реактора 820 предназначена для газовой фазы. Реактор автоклавного расщепления 820 также может работать со значительно меньшим объемом жидкой/газовой фазы, что позволяет сократить время выдержки. Номинальное время пребывания суспензии в реакторе автоклавного расщепления 820 составляет до 60 минут. Правильное заполнение реактора 820 обеспечивается путем постоянного контроля рабочего веса реактора, и, если он отклоняется от заданного значения, скорость питающего насоса 808 реактора корректируется соответствующим образом.

При работе реактора расщепления 820 происходит постепенное снижение концентрации свободной азотной кислоты в водной фазе содержимого реактора, перемещающегося по его длине, уменьшаясь от его загрузочного конца. Реактор расщепления 820 работает полностью непрерывно. Во время работы излишки водяного пара и азотной кислоты отгоняются в виде потока 809, который можно направить, например, в установку азотной кислоты 50 для регенерации концентрированной азотной кислоты для повторного использования в реакторе расщепления 820. Дополнительно или альтернативно поток 809 может быть конденсирован для получения (например, слабой кислоты) технологической воды, использование которой упоминается ниже.

Время реакции выщелачивания лития в реакторе расщепления 820 невелико. Например, извлечение лития из прокаленных концентратов сподумена обычно превышает 95% в течение 15 минут, что обеспечивается использованием значительного избытка азотной кислоты. Альтернативно, реактор расщепления 820 может работать с более длительным временем реакции, чтобы облегчить вторичные реакции, такие как автогидролиз нитрата железа. Примечательно, что в условиях большого избытка азотной кислоты равновесие автогидролиза нитрата железа (желательно) остается на левой стороне реакции ниже:



Однако в зависимости от того, сколько азотной кислоты добавляется сверх стехиометрического количества, необходимого для выщелачивания лития из сподуменовых концентратов, и какое количество этой избыточной кислоты используется для выщелачивания других металлов в раствор в виде нитратов, особенно железа и алюминия, общая концентрация свободной азотной кислоты может упасть до такой степени, что равновесие в указанной выше реакции может начать смещаться вправо, что приводит, в частности, к образованию осадка гидроксида железа, даже если свободная азотная кислота все еще остается в растворе в значительных количествах.

Поток горячей суспензии 812, который выходит из реактора расщепления 820, быстро охлаждается в противотоке в регенеративном спиральном теплообменнике 810 до температуры ниже 100°C от поступающей суспензией, подаваемой в реактор расщепления. Это охлаждение дополнительно останавливает расщепление примесных металлов в выщелоченном сподумене под действием избытка азотной кислоты.

Суспензия, выходящая из спирального теплообменника 810, проходит через редуцирующий регулируемый клапан 816, чтобы понизить ее давление до давления окружающей среды, затем поступает в закрытый и перемешиваемый питающий фильтр резервуар 818. Эффективный объем питающего фильтр резервуара 818 достаточен для того, чтобы вместить двухчасовой расход прореагировавшей суспензии при рабочих параметрах процесса. Из питающего фильтр резервуара 818 частично охлажденная под давлением окружающей среды прореагировавшая суспензия перекачивается насосом, питающим фильтр балластных остатков/хвостов, 822 в фильтр-пресс балластных остатков в виде пластинчато-рамного фильтр-пресса 824.

В начале каждого цикла фильтрации включается питающий фильтр насос 822 для заполнения пластинчато-рамного фильтр-пресса 824. Завершение заполнения устанавливается, когда обратное давление в фильтр-прессе 824 поднимается и



становится фактически равным давлению на входе в питающий процесса 10 экстракции лития насос 822, после чего питающий насос фильтра выключается. С помощью пластинчато-рамного фильтр-пресса 824 твердые вещества, находящиеся в частично охлажденной суспензии продукта из реактора расщепления 820, фильтруются с  
5 образованием осадка на фильтр-прессе.

Затем электромагнитный клапан 826, впускающий горячую промывную воду 828, открывается на желаемое время промывки для промывки осадка на фильтре. Количество используемой промывной воды будет устанавливаться в зависимости от требуемой степени промывки осадка на фильтре, но обычно используется, по меньшей мере,  
10 столько же промывной воды, сколько и осадка на фильтре. По завершении промывки клапан 826 подачи промывочной воды закрывается, и открывается клапан 830 подачи воздуха с электромагнитным управлением, позволяя сжатому воздуху 832 проходить в фильтр-пресс 824 и тем самым удалять избыток влаги из фильтрационного осадка. Можно использовать различные протоколы управления, но предпочтительным  
15 подходом к фильтрации является продолжение циклов промывки и/или сушки воздухом до тех пор, пока в питающем фильтр резервуаре 818 не накопится достаточное количество суспензии для следующего полного цикла фильтрации. В конце заключительного цикла сушки клапан 830 подачи воздуха закрывается, а фильтр-пресс 824 открывается для выгрузки осадка. Фильтрационный осадок с низким содержанием  
20 влаги (выщелоченные концентраты сподумена) выгружается из фильтровальной ткани и собирается в бункер или другой резервуар, образуя таким образом поток балластных остатков 834. Его можно впоследствии утилизировать (например, используя его как ингредиент для производства цемента). По меньшей мере часть потока промывочной воды 828 также может быть возвращена для использования в другом месте процесса.

Фильтрат из фильтр-пресса 824 периодически выгружается в виде потока 836 обогащенного выщелоченного раствора (НВР), который представляет собой по существу прозрачный раствор, содержащий нитрат лития, нитрат алюминия и меньшие количества нитратов железа, щелочных металлов натрия и калия, и кальций и еще меньшие количества ряда других металлов, а также азотной кислоты, в результате чего показатель  
25 рН становится ниже нуля. Поток 836 собирается в резервуаре для хранения сырого НВР 838 (например, в другом полипропиленовом резервуаре, снабженном пылезащитной крышкой). Из резервуара 838 поток периодически переносится насосом, перекачивающим сырой НВР, 840 на стадию очистки процесса (описанную ниже со ссылкой на фиг. 9).

### Очистка насыщенного выщелоченного раствора (Модуль 2)

Обратимся теперь к фиг. 9: сырой НВР (насыщенный выщелоченный раствор) 900, содержащий нитрат лития и другие примеси, перекачивается через перекачивающий насос 840 на ряд стадий очистки и нейтрализации. На этих стадиях добавляются  
5 реагенты, способствующие осаждению неблагородных металлов и нейтрализации оставшейся азотной кислоты. Твердые осадки удаляют путем направления раствора и осадков на стадию разделения твердой и жидких фаз (твердых веществ и жидкостей). Конечным результатом этих стадий очистки и нейтрализации является практически свободный от примесей раствор 22, содержащий нитрат лития. Раствор 22 также  
10 практически не содержит азотной кислоты. Типичная концентрация остающихся примесей и пригодность раствора, содержащего нитрат лития, в качестве сырья для процесса 20, также описаны более подробно ниже со ссылкой на Пример 1.

Как указано выше, фильтрат 838 из фильтр-пресса 824 балластных остатков (т.е. сырой НВР) перекачивается из резервуара 838 для хранения сырого НВР  
15 перекачивающим насосом 840 в виде горячего (почти кипящего) водного раствора нитрата лития вместе с нитратами других металлов, также выщелоченных азотной кислотой из минерала: алюминий, некоторое остаточное железо и другие переходные металлы, кальций, магний, натрий, калий и фосфат-ион, а также остаток избытка свободной азотной кислоты до количества, необходимого для преобразования  
20 различных выщелоченных катионов из концентратов в нитратные соли, вместе с промывной водой, добавленной в фильтр-пресс 824.

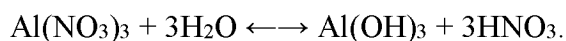
Этот горячий сырой НВР 900 поступает в испаритель НВР 904 с электрическим нагревом (т.е. нагреваемый с помощью электрических нагревательных элементов 902), где большая часть летучих веществ, т.е. вода и азотная кислота, выпариваются в виде  
25 потока 906. Испаритель НВР 904, который в коммерческих масштабах может представлять собой многофункциональный испаритель, состоящий из трех или более ступеней, или многоступенчатую систему мгновенного испарения с 12 или более ступенями, сделанную достаточно большой, чтобы вместить до одного часа производства концентрированного раствора, чтобы дать время гидролизу большей части  
30 алюминия и трехвалентного железа пройти в основном до завершения, как указано ниже.

Испарительная система НВР 904 работает так, что остаются насыщенный раствор, состоящий в основном из нитрата лития, и его кристаллы, которые образуют плотную, но перекачиваемую суспензию. Несмотря на то, что выпаривание происходит практически при давлении окружающей среды, из-за значительного повышения

температуры кипения, связанной с высокой концентрацией, даже насыщенных растворов нитратов, температура конечного насыщенного раствора может превышать 180°C, прежде чем суспензия перестанет перекачиваться. Испытательные работы показывают, что до достижения этой точки почти вся свободная азотная кислота выпаривается из-за сильного разжижения нитрата лития: мощное средство нитрата лития к воде позволяет преимущественно выпаривать азотную кислоту. На практике испаритель НВР 904 работает так, что концентрация растворимых веществ в НВР не превышает точку, в которой они перестают быть перекачиваемой суспензией, и ненамного превышает точку, в которой начинают образовываться кристаллы нитрата лития (например, когда температура выпариваемого раствора достигает температуры около 180°C).

Объединенная паровая фаза 906, обогащенная азотной кислотой, выпаренная в испарителе НВР при температуре около 120°C, поступает при давлении, близком к атмосферному, на ступень 50 производства азотной кислоты (расположенную, например, в Модуле 3 – описана ниже). Варианты реализации, включающие системы испарения, такие как многоступенчатое испарение или многоступенчатое мгновенное испарение, могут привести к образованию не только одной паровой фазы, обогащенной азотной кислотой, но и нескольких таких фаз, которые могут варьироваться от существенно чистого водяного пара до концентрированных паров азотной кислоты. Эти отдельные фазы могут быть сконденсированы отдельно или в комбинации с другими, и рециркулированы в различные части общего процесса 10 и 20, включая непосредственно в смеситель сырья 802, в установку азотной кислоты 50 или в различные резервуары для хранения, каждый из которых предназначен для хранения технологической воды или растворов азотной кислоты различной концентрации.

Выпаривание большей части непрореагировавшей (избыточной) азотной кислоты из жидкой фазы в испарительной системе 904 снижает концентрацию рН (т.е. повышает число рН) НВР, но только примерно до рН 1-2. Это позволяет самоосаждать большую часть железа и алюминия, экстрагированных из сподуменового концентрата и переведенных в раствор в виде нитратов азотной кислотой в реакторе расщепления 820. Более конкретно, равновесие в следующей обратимой реакции смещается вправо (видно, что для трехвалентного железа, изложенное выше, в сущности, то же самое):



Это уравнение является упрощением; гидроксид алюминия содержит значительные количества лития, около 5% от количества, извлеченного из β-сподумена

в реакторе расщепления 820, так, что «гидроксид», возможно, лучше всего описать как гидратированный алюминат лития с формулой примерно:  $\text{LiAlO}(\text{OH})_2$ .

При этом этот литий также стремятся восстановить. В связи с этим насыщенная суспензия раствора/кристаллов из испарителя НВР, включая ее балласт из кристаллов гидроксида железа и (в основном) гидроксида алюминия, перекачивается подходящим поршневым насосом 908 в закрытый резервуар для хранения с перемешиванием, в данном варианте - питающий фильтр резервуар 910. В питающем фильтр резервуаре 910 поддерживается давление 6-8 бар и температура  $\sim 180^\circ\text{C}$ . Питающий фильтр резервуар 910 работает вместе с потоком достаточного количества горячей промывной воды 912, например, для разбавления жидкого НВР для повторного растворения любых кристаллов нитрата лития и предотвращения кристаллизации нитрата лития или другой нитратной соли при температурах ниже  $80^\circ\text{C}$ . Поток промывной воды 912 регулируется с помощью сопряженных (взаимно связанных) электромагнитного клапана и обратного клапана 914 для поддержания концентрации азотной кислоты в водной фазе ниже 5%  $\text{HNO}_3$ . Создание давления смеси в резервуаре 910 позволяет поддерживать температуру кипения выше  $180^\circ\text{C}$ . Давление в резервуаре 910 также можно контролировать/регулировать через линию сжатого воздуха 916 (сжатие до  $\sim 1000$  кПа), управляемую сопряженными электромагнитным клапаном и обратным клапаном 918.

При необходимости исходный поток слабой азотной кислоты 920 также может быть перенаправлен в резервуар 910 через сопряженные электромагнитный клапан и обратный клапан 922 для поддержания концентрации азотной кислоты в резервуаре 910 на требуемом уровне ниже 5%. Эта слабая азотная кислота сама производится и хранится в накопительном резервуаре 924 и может быть получена путем подачи потока сильной азотной кислоты 926 (полученной в другом месте процесса – например, на заводе 50) через клапан 928. Сильная азотная кислота 926 примешивается в накопительный резервуар 924 с частью горячей промывочной воды 912, при этом подача части горячей воды контролируется с помощью клапана 930. Полученная слабая азотная кислота 920 перекачивается из накопительного резервуара 924 насосом 932.

В условиях высокой температуры и давления, поддерживаемых в питающем фильтр резервуаре 910, разбавленная азотная кислота (оставшаяся после стадии/стадий 904 выпаривания НВР) выщелачивает соединения лития в осадке гидроксида алюминия с образованием большего количества нитрата лития в растворе. Время выдержки в питающем фильтр резервуаре 910 составляет около 2 часов, что достаточно для

осаждения дополнительных соединений алюминия и полного выщелачивания лития из всех этих веществ.

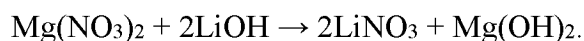
Жидкая фаза из резервуара 910 подается под давлением через взаимно связанные обратный и регулирующий клапаны 934 в дополнительный фильтр-пресс 936 (также  
5 возможны другие способы фильтрации или устройства, включая центрифугирование). Подобно фильтр-прессу 824, фильтр-пресс 936 снабжается горячей промывной водой из потока 912 и сжатым воздухом из линии 916 через соответствующие сопряженные соленоид и обратный клапан 938. Слабая азотная кислота 920 для промывки фильтрата (т.е. промывка осадка на фильтре от остатков нитратов) также может быть подана в  
10 фильтр-пресс 936 через соответствующие взаимно связанные пары соленоида и обратного клапана 938.

Фильтровальный осадок 940 из фильтр-пресса 936 периодически выгружается из фильтровальной ткани для сбора в бункере или другом резервуаре и, таким образом, снова образует поток балластных остатков. Этот поток 940 можно объединить с  
15 балластными остатками стадии выщелачивания (Модуль 1, фиг. 8) и впоследствии утилизировать аналогичным образом.

Поток фильтрата 942 из фильтр-пресса 936 поступает на последующие стадии очистки. Как проиллюстрировано, стадии очистки включают серию из трех осадительных резервуаров с мешалкой, которые предназначены для последовательного  
20 удаления остаточного алюминия и т.д. путем добавления раствора гидроксида лития 944 (т.е. из последующих процессов получения продукта).

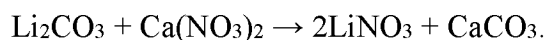
Первый такой отстойник 946 предназначен для осаждения  $Al(OH)_3$ . Второй (следующий) резервуар для осаждения 947 предназначен для осаждения  $Mg(OH)_2$ . Третий (следующий) резервуар для осаждения 948 предназначен для осаждения  $CaCO_3$ .

Поток фильтрата 942 направляется в первый резервуар для осаждения 946, где pH раствора повышается примерно до 2-3, после чего любые остаточные количества алюминия выпадают в осадок в виде гидроксида (из-за высокой концентрации нитрата лития, гидроксид выпадает в осадок в виде фильтруемого кристаллического твердого  
25 вещества, а не геля). Полученный раствор надосадочной жидкости затем направляют во второй резервуар для осаждения 947, где pH раствора повышают примерно до pH 9,5 для  
30 осаждения магния в виде нерастворимого гидроксида магния, согласно реакции:



При желании (или при необходимости) остаточный кальций удаляют путем его осаждения в виде нерастворимого карбоната кальция (кальцита) в третьем резервуаре

для осаждения 948, но на этот раз также путем добавления правильного количества карбоната лития 950 (т.е. из последующих процессов получения продукта). Поток карбоната лития 950 вызывает следующую реакцию:



5 Прохождение раствора через отстойники 946, 947, 948 осуществляется питающим насосом 952 (т.е. насос 952 перекачивает раствор через резервуары 946, 947, 948). Осажденные твердые вещества, которые накапливаются в растворе при его прохождении через все три резервуара (и при перекачивании насосом 952, питающим фильтр для очистки), передаются в четвертый резервуар с перемешиванием, а именно в питающий  
10 фильтр резервуар 954. На этом этапе осажденные твердые вещества присутствуют в небольших количествах, удаляются и промываются путем пропускания жидкости из питающего фильтр резервуара 954 в фильтр доочистки 956. Опять же, из-за высоких концентраций ионов лития и нитрата, все твердые вещества, которые выпадают в осадок, осаждаются в виде обезвоженных кристаллических твердых веществ, а не геля. Твердые  
15 вещества, отфильтрованные фильтром доочистки 956, собираются и подаются в виде потока 958 в объединенный поток балластных осадков со стадии выщелачивания и балластных осадков 940 фильтр-пресса для утилизации.

Следует отметить, что существует возможность эксплуатации четырех резервуаров (т.е. трех резервуаров для осаждения 946, 947, 948 и одного питающего  
20 фильтр резервуара 954) сопряженно: первые два резервуара предназначены для осаждения соединений алюминия, вторые два резервуара - для осаждения соединений магния.

На стадиях очистки в резервуарах 946–948 получается очищенный раствор 22 нитрата лития. Хотя этот раствор может содержать продукт процесса, обычно  
25 очищенный раствор 22 нитрата лития подвергается дальнейшей обработке для получения оксида лития, а также последующих продуктов, включая гидроксид лития, карбонат лития и металлический литий.

#### Процесс (20) - Извлечение продуктов лития из очищенного НВР (фиг. 1-7).

В следующем разделе описан предпочтительный вариант всего процесса, в  
30 котором кристаллизация исключается на всем пути от производства сырого НВР до производства твердого оксида лития. Таким образом, это общее описание представляет собой альтернативу уровню техники, описанному в патентах US10,131,968 и US10,883,156, поскольку производство промежуточного продукта оксида лития высокой чистоты требует кристаллизации чистого кристаллического нитрата лития из

очищенного НВР, чтобы исключить щелочные металлы, которые остаются после удаления всех металлов 2 и 3 групп.

Ссылаясь на фиг. 1, раствор, содержащий нитрат лития, 22 очищенный до такой степени, что он не содержит других металлов, кроме щелочных металлов, проходит  
5 первую процедуру нагревания 30, которая более подробно описана ниже со ссылкой на фиг. 3. В процедуре нагрева 30, вода 32 испаряется из раствора. Испаренная вода 32 собирается, конденсируется и хранится в 36 для повторного использования в процессе. Оставшиеся пары азотной кислоты могут быть унесены вместе с испаренной водой 32. В процедуре нагрева 30 полученная суспензия, обогащенная кристаллами нитрата лития,  
10 нагревается с образованием расплава 34 нитрата лития (расплавленная жидкость).

Расплав нитрата лития 34 направляют на вторую процедуру нагрева 40, которая более подробно описана ниже со ссылкой на фиг. 4. Во второй процедуре нагревания 40 расплав нитрата лития 34 нагревается более энергично, чтобы вызвать существенное разложение нитрата лития на оксид лития 44 и газообразный поток 42, содержащий  
15 оксиды азота (NOx) и некоторое количество кислорода.

Поток 42 газообразных NOx, образующийся в результате разложения нитрата лития во второй процедуре нагревания 40, собирается и подается на установку 50 по производству азотной кислоты, которая более подробно описана ниже со ссылкой на  
фиг. 5.

По мере того, как нитрат лития разлагается во второй процедуре нагревания 40, образовавшийся оксид лития имеет тенденцию всплывать вверх, образуя верхний поток суспензии оксида лития в нитрате лития, наполненный пузырьками другого продукта разложения: смеси газов – оксида азота, диоксида азота и кислорода. Верхний поток суспензии сначала поступает в кольцевой желоб, где, по сути, все пузырьки лопаются,  
25 высвобождая газообразные продукты и оставляя двухфазную суспензию твердых кристаллов оксида лития в расплавленном нитрате лития. Эта суспензия поступает в систему разделения твердой фазы и жидкости, в которой неразложившийся раствор нитрата лития отделяется от твердого оксида лития с помощью (в варианте реализации) шнекового пресса. Шнековый пресс «выжимает» раствор, обогащенный нитратом лития,  
30 из оксида лития с получением продукта 44 оксида лития в форме твердого осадка. Раствор, обогащенный нитратом лития, возвращается в резервуар для разложения (реактор разложения) 404 для повторного использования.

Поскольку этот обогащенный нитратом лития раствор также содержит нитраты натрия и калия (и, возможно, небольшие количества нитратов рубидия и цезия,

поскольку обычно эти редкие щелочные металлы содержатся в сподуменовых концентратах), из этого следует, что эти нитраты щелочных металлов будут накапливаться в содержимом резервуара для разложения 404, и их концентрация относительно нитрата лития будет постоянно увеличиваться по мере того, как  
5 разлагается все больше и больше нитрата лития. На практике этот процесс может достичь предела, поскольку осадок оксида лития (в этом варианте осуществления) из шнекового пресса неизбежно будет включать некоторые из этих нитратов щелочных металлов в промежутках между уплотненными кристаллами оксида лития, образующими осадок. В итоге возникнет ситуация, когда количества таких нитратов щелочных металлов,  
10 удаляемых из циркулирующего раствора нитрата лития (из резервуара для разложения в раствор шнекового пресса и обратно в резервуар для разложения), будут соответствовать скорости, с которой эти нитраты щелочных металлов поступают в этот циркулирующий поток, как свежая подача в резервуар для разложения.

Отсюда следует, что осадок оксида лития, образующийся, как описано, не  
15 является чистым продуктом, а представляет собой «сырой/необработанный» нитрат лития. Необходима дальнейшая очистка, прежде чем можно будет считать его приемлемым в качестве сырья для производства литиевых батарей.

Были упомянуты предыдущие патенты, выданные изобретателю, например US10,131,968 и US10,883,156, в которых описывается технология производства оксида  
20 лития высокой чистоты в качестве ключевого промежуточного или конечного продукта процесса. Эти патенты включают дополнительную стадию процесса: кристаллизацию частично очищенного насыщенного выщелоченного раствора (НВР), т.е. раствора нитрата лития, настолько очищенного, что единственными примесными элементами, присутствующими в этом НВР, являются натрий и калий (а также, возможно, рубидий и  
25 цезий, если они присутствуют в сподумене) также в виде нитратов. Несмотря на то, что это значительно проще, чем процессы кристаллизации, которым должны подвергаться другие процессы переработки литиевых минералов, например, кристаллизация побочного продукта сульфата натрия от использования серной кислоты, а не удобно перерабатываемой азотной кислоты, как в соответствующих патентах и заявках  
30 изобретателя, все же кристаллизация представляет собой сложную задачу и дорогостоящий процесс, который лучше всего не проводить на удаленных рудниках.

Особенностью этого применения является производство литиевых химических веществ аккумуляторного качества с минимумом стадий кристаллизации, в частности



производство чистых кристаллов моногидрата гидроксида лития всего с одной стадией кристаллизации: для конечного продукта моногидрата гидроксида лития.

Еще одной особенностью этого применения является возможность удобного разделения всего процесса переработки богатых литием минералов до литиевых химических веществ, пригодных для аккумуляторов, на два места: производство сырого оксида лития на площадке рудника/обоганительной фабрики или рядом с источником сырья для обоганительного завода (например, сподуменовые концентраты с содержанием 6% оксида лития, часто обозначаемые сокращенно SC6) и этап «завершения», расположенный на предприятии по производству литиевых батарей или рядом с ним, где необработанный/сырой оксид лития преобразуется в чистый аккумуляторный гидроксид лития (или, если необходимо, в карбонат, используя уровень техники, изложенный, среди прочего, в патенте US10,131,968 изобретателя).

Более подробно это описано ниже со ссылкой на фиг. 4.

Высокая концентрация элементного лития даже в «сыром» твердом оксиде лития, полученном по этому варианту процесса 20, минимизирует транспортные затраты на тонну элементного лития, особенно по сравнению с транспортировкой сподуменовых концентратов, 94% которых составляют пустую породу. Такие отходы неизбежно создают проблемы с утилизацией для потребителя/производителя аккумуляторов. В контексте транспорта оксид лития представляет собой наиболее удобный и наименее затратный вариант: одна тонна чистого оксида лития содержит столько же элементного лития, сколько 18 или более тонн SC6, что также составляет потери при переработке.

Независимо от того, являются ли процессы, предшествующие производству твердого продукта 44 оксида лития и участок 60 производства гидроксида лития по существу смежными или разделены, возможно, на тысячи километров, задействованные процессы описаны более подробно ниже со ссылкой на фиг. 6.

В зоне 60 производства гидроксида лития, оксид лития смешивается с достаточным количеством воды (гашеной и растворенной) с образованием раствора гидроксида лития. Как описано ниже со ссылкой на фиг. 6, гидроксид лития затем подают в кристаллизатор, в котором испаряют воду, получая таким образом суспензию кристаллов моногидрата гидроксида лития. Обезвоживающая центрифуга используется для производства практически не содержащего жидкости моногидрата гидроксида лития.

В одном из вариантов реализации изобретения в секции 40 разложения нитрата лития большая часть лития преобразуется в твердый оксид лития, поэтому этот

обогащенный нитратом лития раствор (который может содержать нитраты натрия и калия) представляет собой лишь небольшую часть общего количества нитрата лития, который подается в резервуар для разложения 404.

В одном варианте нитрат лития, содержащийся в остаточном растворе 46, может подвергаться дальнейшим стадиям обработки 70 с образованием продукта карбоната лития. Причины этой дальнейшей обработки заключаются, во-первых, в получении дополнительного товарного продукта, а во-вторых, в минимизации количества лития, остающегося в смеси, состоящей в основном из нитрата лития с нитратами натрия и калия.

На стадии 70 производства карбоната лития, которая более подробно описана ниже со ссылкой на фиг. 7, кальцинированную соду и/или поташ добавляют к отжатому остаточному раствору нитрата лития 46. Это приводит к осаждению труднорастворимого карбоната лития. Для удаления жидкости из карбоната лития используется обезвоживающая центрифуга, в результате чего получается практически не содержащий жидкости продукт из карбоната лития.

Теперь будут описаны конкретные детали процесса 20 выполнения каждой из рабочих стадий с 30 по 70, как описано выше. На фиг. 2 представлена общая схема процесса 20. На фиг. 2 в общих чертах показаны: процедура 30 первого нагревания нитрата лития согласно настоящему изобретению; процедура 40 второго нагревания нитрата лития согласно настоящему изобретению; производство азотной кислоты 50; производство моногидрата гидроксида лития 60; и производство карбоната лития 70.

Каждый из фиг. 3-7 соответственно дают более подробную разбивку этих отдельных технологических операций 30-70 в рамках процесса 20.

В примере 2 дополнительно представлены предварительные расчеты и расчетные параметры для опытно-промышленной установки.

### Процедура первого нагрева нитрата лития 30 (фиг. 3)

Ссылаясь теперь на фиг. 3, раствор 22, содержащий нитрат лития (например, очищенный НВР, такой, который может быть получен путем взаимодействия литийсодержащего силиката металла с азотной кислотой в процессе экстракции лития 10), закачивается в сборный резервуар 300 процедуры 30 первого нагревания нитрата лития. Процедура 30 первого нагревания нитрата лития представляет собой двухстадийный процесс, включающий испаритель 302 и плавильный резервуар 320.

Резервуар-сборник 300 служит резервуаром для подачи в испаритель 302. Раствор 22, содержащий нитрат лития, течет из резервуара-сборника 300 в основной отсек 312

испарителя 302, когда регулирующий клапан 304 открыт. Клапан 304 может быть частично или полностью закрыт, когда испаритель 302 необходимо изолировать от резервуара-сборника 300, например, если требуется техническое обслуживание, или в случае отказа оборудования, или если необходимо уменьшить поток в испаритель 302.

5 В испарителе 302 раствор 22, содержащий нитрат лития, нагревается. Испаритель 302 работает при температуре, близкой к температуре кипения раствора 22, при заданном рабочем давлении испарителя 302. Испаритель 302 может быть сконфигурирован для работы либо при повышенном давлении, либо в вакууме. При температуре, близкой к температуре кипения раствора 22, вода испаряется. Испаренная вода удаляется в виде  
10 потока пара 306. Поток пара 306 может содержать очень низкие концентрации азотной кислоты, например, когда азотная кислота все еще присутствует в растворе 22, содержащем нитрат лития.

Испаритель 302 также содержит внешнюю рубашку 310, которая окружает основное отделение 312 испарителя 302. Пар подается во внешнюю рубашку 310. Пар во  
15 внешней рубашке 310 конденсируется, тем самым высвобождая энергию. Энергия, выделяемая из конденсирующегося пара 310, передается раствору в основном отделении 312, тем самым вызывая нагревание раствора и испарение воды. Конденсированный пар из рубашки испарителя 310 можно собирать для использования либо в качестве технологической воды, либо возвращать в котел для повторного использования в  
20 испарителе 302.

Поскольку вода и азотная кислота (если она присутствует) продолжают испаряться в испарителе 302, в результате образуется пересыщенный раствор нитрата лития. Пересыщенный раствор нитрата лития содержит часть кристаллов нитрата лития в суспензии, которая собирается в нижней части испарителя. Эту суспензию 308  
25 кристаллов нитрата лития перекачивают из испарителя 302 насосом (не показан).

В зависимости от объема обрабатываемого раствора, содержащего нитрат лития, испаритель 302 может включать либо однокорпусный испаритель (для меньшего объема, например, в пилотной установке), либо многокорпусный испаритель (для большего объема, например, как в системе коммерческого масштаба).

30 В конфигурации однокорпусного испарителя присутствует только один такой испаритель 302, при этом водяной пар 306, производимый испарителем 302, собирается немедленно. В конфигурации многокорпусного испарителя имеется несколько таких испарителей 302, установленных последовательно, при этом раствор, содержащий нитрат лития, постепенно концентрируется по мере прохождения через ряд испарителей.

Водяной пар, образующийся в первом испарителе серии, используется в качестве потока пара в следующем испарителе серии и так далее. Могут потребоваться небольшие объемы подпиточного пара для каждого испарителя. Последний испаритель в серии производит поток пара 306.

5           Испаритель 302 (однокорпусный или многокорпусный) обычно содержит систему механической рекомпрессии пара, в которой пар 306 повторно сжимается в компрессоре. Повторно сжатый пар затем используется в качестве пара для внешней рубашки 310. Обычно также требуется небольшой объем подпиточного пара. Использование механической рекомпрессии пара может значительно снизить общую потребность в свежем паре, снижая нагрузку на котел. Это может обеспечить значительную экономию как капитальных, так и текущих затрат на процесс и систему, особенно если электроэнергия недорогая и производится из возобновляемых источников, например, гидроэлектроэнергия.

10           Регулирующий клапан 324 между испарителем 302 и плавильным резервуаром 320 позволяет изолировать испаритель 302 и плавильный резервуар 320 друг от друга. Когда клапан 324 закрыт, суспензия 308 не может проходить из испарителя 302 в плавильный резервуар 320. Когда клапан 324 открыт, суспензия 308 кристаллов нитрата лития может перемещаться, например, путем перекачки, из испарителя 302 в плавильный резервуар 320.

20           Плавильный резервуар 320 работает при температуре около 400°C, что выше температуры плавления нитрата лития. Плавильный резервуар 320 заключен в кожух 324, который косвенно нагревает плавильный резервуар 320 с помощью электричества. Резервуар 320 обычно нагревается индукционным способом до температуры около 400°C.

25           Высокая температура плавильного резервуара 320 приводит к плавлению кристаллов нитрата лития, присутствующих в суспензии. Другие соли, присутствующие в суспензии (на этой стадии процесса только нитраты других щелочных металлов, особенно натрия и калия, со следами рубидия и цезия, если они присутствуют в сподуменовых концентратах, и, возможно, некоторого количества кальция), также могут плавиться, если температура плавления соли составляет менее 400°C. Таким образом  
30           получают расплавленную жидкость, которая содержит расплавленный нитрат лития и расплавленные другие соли. Расплавленная жидкость, содержащая расплавленный нитрат лития и расплавленные другие соли, 34 собирается на дне 322 плавильного

резервуара 320. Расплавленная жидкость 34 передается на вторую процедуру термической обработки 40.

Вода, оставшаяся в суспензии 308, испаряется в плавильном резервуаре 320 вместе с оставшейся азотной кислотой, образуя поток пара 314. Пар 314, образующийся в плавильном резервуаре 320, собирается и объединяется с паром 306 из испарителя 302 (когда механическая рекомпрессия пара не является частью системы) для формирования объединенного потока пара 32. Объединенный поток пара 32 собирается и подается в конденсатор 80 (фиг. 2). Объединенный поток пара 32 конденсируется в конденсаторе 80 и хранится в резервуаре-хранилище 36 (фиг. 2). Восстановленная вода в резервуаре-хранилище 36 используется в качестве технологической воды в другом месте процесса – например, в качестве промывной воды, для подачи в котел и т.д. В конденсаторе 80 может использоваться либо охлажденная вода, либо холодная вода, например, из градирни, в качестве второго охлаждающего потока в конденсаторе 80. Энергия передается от конденсирующегося объединенного потока пара 32 к охлажденной воде или потоку холодной воды, что приводит к заметному теплообмену внутри охлажденной воды или холодной воды.

#### Процедура второго нагрева нитрата лития 40 (фиг. 4)

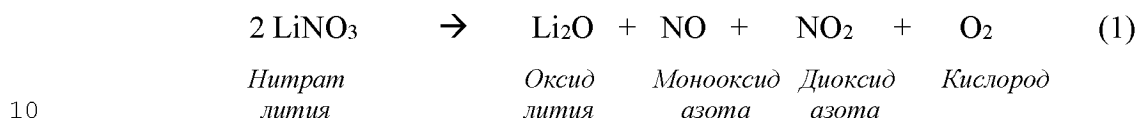
Как показано на фиг. 4, расплавленная жидкость 34, содержащая нитрат лития и расплавленные другие соли, из первой процедуры термической обработки 30 передается на вторую процедуру термической обработки 40.

Регулирующий клапан 402 расположен между плавильным резервуаром 320 и второй процедурой термической обработки 40 так, что, когда клапан 402 частично или полностью закрыт, расплавленная жидкость 34 не может пройти из плавильного резервуара 320. Это позволяет изолировать плавильный резервуар 320 от второй процедуры термической обработки 40, например, когда требуется техническое обслуживание или для остановки или регулирования потока на вторую процедуру термической обработки 40.

Когда клапан 402 открывается, расплавленная жидкость 34 проходит в резервуар для разложения 404, обычно по направлению к его верхнему концу. Резервуар для разложения 404 закрыт куполообразной крышей 406 для предотвращения утечки токсичных газов. Внутренняя поверхность 408 резервуара для разложения 404 полностью облицована плитками из периклаза (обоженного оксида магния). Периклаз является подходящим материалом для покрытия резервуара для разложения 404, поскольку он тугоплавкий и лишен амфотерных свойств, т.е. он не реагирует с оксидом

лития. Резервуар для разложения 404 работает при температуре около 600°C, то есть примерно при температуре разложения нитрата лития. Рубашка 410 окружает резервуар для разложения 404. Рубашка 410 косвенно нагревает резервуар для разложения 404 за счет электрической индукции, тем самым поддерживая температуру около 600°C.

5 Содержимое (т.е. расплавленная жидкость 34) резервуара для разложения 404 поддерживается при температуре около 600°C, способствуя разложению нитрата лития на кристаллы оксида лития в соответствии со следующей реакцией:



Как правило, NO производится больше, чем NO<sub>2</sub>. Оба NO и NO<sub>2</sub> в совокупности называются NO<sub>x</sub>.

Хотя значительное количество нитрата лития, присутствующего в расплавленной жидкости 34, разлагается в резервуаре для разложения 404, некоторое количество расплавленного нитрата лития останется. Как указано ниже, оставшийся нитрат лития можно удалить в виде нижнего потока 422 из резервуара для разложения 404 путем осторожного открытия регулирующего клапана 424.

15

Резервуар для разложения 404 сконфигурирован так, чтобы одновременно действовать как флотационная камера, тем не менее флотационная камера предназначена для работы при высоких температурах и способна перерабатывать химические вещества, участвующие в процессе. Расплавленное жидкое сырье 34 поступает в резервуар для разложения 404 по направлению к верхнему концу резервуара для разложения 404 через загрузочное отверстие 412.

20

Кристаллы оксида лития, образующиеся при разложении нитрата лития, менее плотны, чем оставшийся нитрат лития. Таким образом, кристаллы оксида лития будут стремиться двигаться вверх 416 (т.е. «всплывать») через резервуар 404 к верху резервуара 418.

25

По мере разложения нитрата лития газообразные NO<sub>x</sub> и кислород образуют пузырьки 414 в резервуаре 404, имитируя тем самым пузырьки, образующиеся при аэрации в традиционной флотационной камере. Пузырьки 414 движутся вверх 416 через резервуар к верху резервуара 418. Движение пузырьков 414 вверх также может способствовать отделению менее плотных кристаллов оксида лития.

30

В результате движения вверх кристаллов оксида лития, а также пузырьков NO<sub>x</sub> и кислорода 414 поверх оставшейся суспензии нитрата лития образуется пена из кристаллов оксида лития в пузырьках, богатых нитратом лития. Пена образует верхний

35

поток из резервуара для разложения 404 и перетекает в периферийный желоб для сбора и транспортировки 420. Оставшаяся суспензия нитрата лития образует нижний поток 422, который можно удалить из резервуара для разложения 404 путем открытия клапана 424.

5           Сборно-транспортный желоб 420 направляет переливающийся поток кристаллов оксида лития в пузырьках, обогащенных нитратом лития, к выходному отверстию 425 и трубе 426. Когда перелив направляется к выходному отверстию 425 и трубе 426, пузырьки лопаются, образуя концентрированную суспензию кристаллов оксида лития в расплавленном нитрате лития.

10           Крышка 406 резервуара для разложения 404 простирается над желобом для сбора и транспортировки 420 и выходным отверстием 426, гарантируя, что  $\text{NO}_x$  и кислород не смогут выйти в атмосферу. Вместо этого поток 42 газообразных  $\text{NO}_x$  и кислорода направляется в выпускную трубу 438. Поток 42 газообразных  $\text{NO}_x$  и кислорода подается на установку 50 по производству азотной кислоты (фиг. 1 и 5).

15           Концентрированная суспензия кристаллов оксида лития в расплавленном нитрате лития направляется на винтовой пресс-конвейер 428. В зависимости от требуемой производительности можно использовать один или несколько винтовых пресс-конвейеров, работающих параллельно.

20           В винтовом пресс-конвейере 428 расплавленный нитрат лития выдавливается из кристаллов оксида лития. Остаточный расплавленный нитрат лития собирается на нижнем выпуске 430 винтового пресс-конвейера 428. Расплавленный нитрат лития, собранный с винтового пресс-конвейера, объединяется со сливом нитрата лития 422 из резервуара для разложения 404, образуя тем самым объединенный поток 46 нитрата лития. Объединенный поток 46 нитрата лития перекачивается на стадию осаждения

25           карбоната лития секции 60 производства карбоната лития (фиг. 1 и 6).

Когда расплавленный нитрат лития выдавливается из кристаллов оксида лития, кристаллы оксида лития уплотняются в массу кристаллов оксида лития, существенно лишенную жидкой фазы. Кристаллы оксида лития 44 собираются с верхнего конца винтового пресс-конвейера 428.

30           Винтовой пресс-конвейер 428 представляет собой вариант типа, широко используемого для отжима пищевого масла из семян масличных культур, с необходимыми модификациями, чтобы он мог выдерживать условия процесса. Ротор изготовлен из высокохромистой стали, покрытой периклазом, нанесенным плазменным методом, а статор изготовлен из пористого спеченного периклаза. Другие поверхности

по мере необходимости облицовываются изнутри периклазовыми плитками, включая (но не ограничиваясь этим) те поверхности, которые могут контактировать с расплавленной жидкостью.

В одной версии процесса кристаллы оксида лития 44 являются конечным продуктом. Оксид лития содержит 46,5% лития по весу. Это представляет собой самое высокое содержание элементного лития по сравнению с другими литиевыми продуктами (такими как гидроксид, карбонат) и значительно превышает содержание лития в исходной руде. Стоимость транспортировки продукта из оксида лития на литиевой основе относительно невысока. Например, его можно экономично доставить воздушным транспортом, например, с удаленной рабочей площадки.

Кристаллический продукт 44 оксида лития также является идеальным предшественником для производства металлического лития. В зависимости от чистоты исходного раствора, содержащего нитрат лития, кристаллический продукт оксида лития может оказаться неспособным производить моногидрат гидроксида лития аккумуляторного качества путем простого добавления воды, то есть можно использовать стадию кристаллизации моногидрата гидроксида лития. Завершая процесс получением кристаллического продукта оксида лития, можно снизить капитальные и эксплуатационные затраты (т.е. кристаллизатор не требуется) в процессе до этого момента.

Далее, этот процесс естественным образом можно разделить на две части. На первом этапе производится почти чистый оксид лития, который из-за высокого содержания лития требует строительства большей части перерабатывающего завода рядом с основным литиевым рудником/обоганительной фабрикой. Стоимость перевозки лития в виде оксида лития на завод по производству аккумуляторов особенно низка из-за высокого содержания лития по весу. На втором этапе остаток процесса (представляющий собой кристаллизацию моногидрата гидроксида лития) может быть реализован на аккумуляторном заводе или вторичном перерабатывающем заводе.

В способе, как показано, обычно кристаллы оксида лития подвергаются дальнейшей обработке с получением кристаллизованного моногидрата гидроксида лития. В этой версии процесса не содержащие жидкости кристаллы оксида лития 44 подаются в секцию производства гидроксида лития 60 (фиг. 1 и 6).

#### Производство азотной кислоты 50 (фиг. 5)

Как показано на фиг. 5, поток 42 газообразных  $\text{NO}_x$  и кислорода, образующийся при разложении нитрата лития в резервуаре для разложения 404, подается в установку

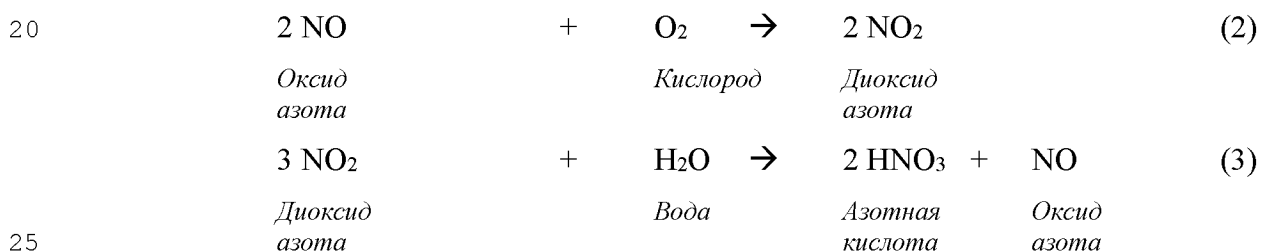


50 по производству азотной кислоты. Газообразный поток также может содержать водяной пар и следы азотной кислоты.

Газообразный поток 42 сначала проходит через охладитель/конденсатор 502. В охладителе/конденсаторе 502 холодная вода 504 проходит противотоком к  
5 газообразному потоку 42. Энергия (тепло) передается между газообразным потоком 42 и холодной водой 504, тем самым производя охлажденный газовый поток 506 и теплую воду 508. Часть или вся вода и азотная кислота, присутствующие в виде пара в газовом потоке 42, могут быть конденсированы в охладителе/конденсаторе 502.

Охлажденный газообразный/жидкий поток 506 (который также может содержать  
10 некоторое количество конденсированной воды и кислоты) затем проходит через теплообменник 508 для синтеза азотной кислоты. В теплообменнике 508 охлажденная вода 510 подается противотоком к охлажденному газовому потоку 506. Энергия (тепло) передается между охлажденным газообразным потоком 506 и охлажденной водой 510, тем самым дополнительно конденсируя и охлаждая газы в газообразном потоке до  
15 температур окружающей среды. Охлажденная вода 510 одновременно нагревается. Нагретая охлажденная вода 512 возвращается для использования в качестве подпиточной воды для охладителя.

По мере дальнейшего охлаждения и конденсации холодного газообразного потока 506 происходят следующие реакции:



NO, образующийся в реакции (3), реагирует с дополнительным кислородом с образованием большего количества NO<sub>2</sub> в ходе первой реакции. Поскольку охлажденный газообразный поток 506 в основном содержит реагенты с очень небольшим количеством разбавляющего газа, реакции (2) и (3) протекают достаточно  
30 быстро, так что образование азотной кислоты практически завершается внутри теплообменника. Небольшие количества газообразного кислорода могут быть добавлены для поддержания окислительных условий внутри теплообменника.

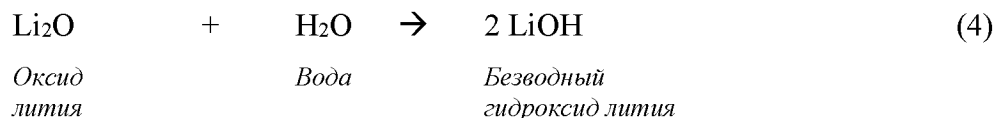
Азотная кислота, образующаяся в результате реакции (3), переносится в резервуар для хранения азотной кислоты 514. Резервуар для хранения азотной кислоты 514  
35 закрывается газонепроницаемо для предотвращения утечки паров в атмосферу. Подпиточная азотная кислота 52 добавляется в резервуар 514 по мере необходимости

для поддержания концентрации азотной кислоты примерно 50% (по массе) в резервуаре 514. Азотная кислота 18 из резервуара 514 перекачивается насосом 516 в процесс 10 для получения раствора, содержащего нитрат лития, в результате реакции литийсодержащего силиката металла с азотной кислотой.

5 Производство моногидрата гидроксида лития 60 (фиг. 6)

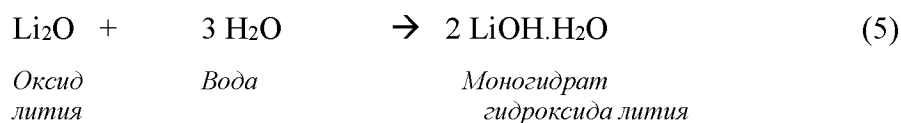
Обратимся теперь к фиг. 6: кристаллы оксида лития 44 без жидкости (из процесса, показанного на фиг. 4), т.е. из шнекового пресса 428, самотеком подаются в резервуар для гашения оксида лития 602 процесса 60 производства гидроксида лития (фиг. 1 и 6). В резервуар для гашения 602 также добавляют воду 604. Вода 604 обычно представляет собой деминерализованную воду с очень низким уровнем примесей, что обеспечивает получение продукта гидроксида лития высокой чистоты.

Одним из вариантов является добавление определенного количества воды 604 в резервуар для гашения 602, чтобы получить безводный продукт гидроксида лития. На этом процесс завершается, и безводный гидроксид лития реализуется как конечный продукт. Кристаллы оксида лития 44 реагируют с водой 604 с образованием безводного гидроксида лития по реакции:



Преимущество прекращения процесса на продукте 608 гидроксида лития состоит в том, что процесс проще и имеет более низкую стоимость, поскольку не требуется никакого дополнительного оборудования или обработки. Гашение контролируют таким образом, чтобы получить безводный гидроксид лития с исключительно мелкими кристаллами. Безводный гидроксид лития 608 содержит примерно 29% элементного лития, что делает его транспортировку на литиевой основе дешевле, чем исходную руду. Таким образом, безводный гидроксид лития 608 можно экономично транспортировать в другое место для дальнейшей переработки.

Однако, обычно в резервуар для гашения 602 добавляют стехиометрический избыток воды 604. В резервуаре для гашения 602 кристаллы оксида лития 44 реагируют с избытком воды 604, образуя таким образом раствор моногидрата гидроксида лития по реакции:



Избыток воды 604 также необходим для обеспечения получения перекачиваемого, не содержащего твердых частиц раствора моногидрата гидроксида

лития 608. Резервуар для гашения 602 дополнительно содержит мешалку 606, которая обеспечивает однородность внутри резервуара 602.

5 Раствор моногидрата гидроксида лития 608 перекачивается насосом 610 в кристаллизатор 612 гидроксида лития. В кристаллизаторе 612 раствор нагревается 618, вызывая испарение воды, тем самым образуя поток пара 616, а также концентрированную и кристаллизованную суспензию кристаллов моногидрата гидроксида лития 614.

10 Поток пара 616 может быть объединен с объединенным потоком пара от первой процедуры термической обработки 316 (фиг. 3) и направлен в конденсатор 80. В конденсаторе 80 (фиг. 1) поток пара конденсируется, тем самым производя технологическую воду, которая хранится в резервуаре-хранилище 36. Технологическая вода повторно используется в другом месте процесса по мере необходимости.

15 В зависимости от объема раствора гидроксида лития кристаллизатор 612 может представлять собой либо испаритель с электрическим подогревом, либо нагреваться с помощью пара. Обычно однокорпусный кристаллизатор 612 с электрическим подогревом используется в операциях меньшего масштаба, например, на пилотной установке. Кристаллизатор 612 содержит рубашку 618. В рубашку 618 подается электричество, тем самым вызывая нагрев кристаллизатора 612.

20 Для более крупных операций будет использоваться кристаллизатор с паровым нагревом, включающий механическую рекомпрессию пара. Когда кристаллизатор 612 нагревается паром, кристаллизатор 612 также содержит внешнюю рубашку 618, которая окружает основное отделение 620 кристаллизатора 612. Внешняя рубашка 618 позволяет пару проходить через внешнюю рубашку 618. Пар во внешней рубашке 618 конденсируется, тем самым высвобождая энергию. Энергия, выделяемая из конденсирующегося пара, передается раствору в основном отделении 620, тем самым вызывая нагревание раствора и испарение воды. Конденсированный пар из рубашки 618 кристаллизатора можно собирать для использования либо в качестве технологической воды, либо возвращать в котел.

30 Пар 616 восстанавливается, и по крайней мере часть его может быть отправлена в компрессор 622. Компрессор 622 увеличивает давление пара 616, тем самым производя пар высокого давления 624. Пар высокого давления 624 может быть повторно использован в качестве источника пара во внешней рубашке 618 кристаллизатора 612. Из-за потерь обычно требуются небольшие объемы подпиточного пара в контуре. Однако потребность в свежем паре значительно снижается в кристаллизаторе, который

оснащен механической рекомпрессией пара. Это также уменьшает размер котла, необходимого для установки, что обеспечивает значительную экономию как капитальных, так и текущих затрат на процесс/систему.

Кристаллическая суспензия 614 моногидрата гидроксида лития выгружается контролируемым образом из нижней части 617 кристаллизатора 612. Кристаллическая суспензия 614 поступает в обезвоживающую центрифугу 626, когда регулирующий клапан 618 открывается. Когда клапан 618 закрыт, кристаллизатор 612 изолирован от обезвоживающей центрифуги 626, и суспензия кристаллов 614 не может поступать в обезвоживающую центрифугу 626.

В обезвоживающей центрифуге 626 кристаллический продукт моногидрата гидроксида лития 628 отделяется от суспензии. Кристаллический продукт 628 моногидрата гидроксида лития практически не содержит жидкости. Обезвоживающая центрифуга 626 обычно работает таким образом, что кристаллический продукт моногидрата гидроксида лития 628 можно фильтровать и промывать теплой промывной водой 630.

На начальной стадии фильтрации 626 жидкость, отделенная от кристаллического продукта 628 моногидрата гидроксида лития, (фугат) собирается и образует часть объединенного потока извлеченного раствора 632.

Во время промывки промежуточный раствор, содержащийся в кристаллическом продукте 628 моногидрата гидроксида лития, существенно заменяется промывной водой. Промежуточный раствор, извлеченный в ходе промывочного цикла (вымытый раствор), собирается и образует другую часть объединенного потока извлеченной жидкости 632.

Объем промывной воды 630, добавляемой в обезвоживающую центрифугу 626, основан на объеме жидкости, содержащейся в кристаллическом продукте 628 моногидрата гидроксида лития, и желаемом содержании примесей в промежуточном растворе, содержащемся в кристаллическом продукте 628 моногидрата гидроксида лития. В зависимости от желаемого содержания влаги в кристаллическом продукте 628 моногидрата гидроксида лития, кристаллический продукт 628 моногидрата гидроксида лития может быть дополнительно высушен перед упаковкой и отправкой.

Объединенный поток извлеченной жидкости 632 представляет собой концентрированный водный раствор, содержащий гидроксид лития с незначительными количествами карбонатов и нитратов натрия, калия и лития. Объединенный поток извлеченной жидкости 632 может быть повторно использован в нескольких областях

процесса по мере необходимости. Первую порцию можно направить обратно на стадию очистки исходного раствора нитрата лития, полученного выщелачиванием  $\beta$ -сподумена азотной кислотой. Вторая часть может быть направлена обратно в резервуар для гашения оксида лития 602. Третья часть может быть направлена на процесс 70 производства карбоната лития (фиг. 1 и 7).

#### Производство карбоната лития 70 (фиг. 7)

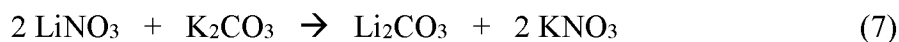
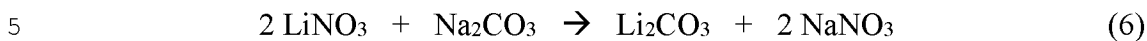
Как показано на фиг. 7, остаточный поток 46, выходящий из шнекового пресса 430, все еще содержит нитрат лития (фиг. 1 и 4). Литиевые соединения, содержащиеся в этом потоке, извлекаются в виде карбоната лития. Поток перекачивают в процесс 70 производства карбоната лития, где он поступает в резервуар для осаждения карбоната лития 702.

Третья часть объединенного потока извлеченного раствора 632 (фиг. 6) из зоны производства моногидрата гидроксида лития 60 также перекачивается в резервуар для осаждения карбоната лития 702.

Поток 46 нитрата лития из шнекового пресса представляет собой насыщенный раствор нитрата лития, также содержащий нитраты натрия и калия. Могут также присутствовать нитраты рубидия и цезия в той степени, в которой эти щелочные металлы присутствуют в сподуменовых концентратах. Такая смесь преимущественно нитратов лития, калия и натрия в виде безводных солей может найти применение в качестве расплавленной соли для хранения и передачи тепла на солнечных тепловых электростанциях. Присутствие лития может снизить температуру плавления эвтектических смесей нитратов натрия, калия и лития до уровня ниже  $100^{\circ}\text{C}$ , остающихся при этом стабильными при температурах, превышающих  $500^{\circ}\text{C}$ . Поэтому одним из вариантов является дальнейшее концентрирование смешанных потоков нитрата лития 46 и восстановленного раствора 632 с образованием смешанного нитратного продукта.

Однако, обычно поток 46 нитрата лития и поток восстановленной жидкости 632 подвергаются дальнейшей обработке для извлечения литиевых соединений. Это достигается путем осаждения лития в виде труднорастворимого карбоната лития. Для достижения этого в резервуар 702 для осаждения карбоната лития добавляют комбинацию кальцинированной соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и/или поташа ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 704. Резервуар 702 постоянно перемешивается с помощью мешалки 706, чтобы способствовать смешиванию потоков нитрата лития 432, фугата/слива 632 и добавленной кальцинированной соды и/или поташа 704.

Когда потоки смешиваются в резервуаре 702, присутствующий нитрат лития реагирует с кальцинированной содой, образуя карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) и нитрат натрия ( $\text{NaNO}_3$ ) в соответствии с реакцией (6). Присутствующий нитрат лития также реагирует с поташем, образуя карбонат лития и нитрат калия ( $\text{KNO}_3$ ) по реакции (7).



Условия резервуара (температура, давление, добавление реагентов) выбираются так, чтобы оптимизировать осаждение карбоната лития, образующегося по реакциям (6) и (7) из раствора. Например, поскольку растворимость карбоната лития снижается с увеличением температуры, резервуар для осаждения карбоната лития 702 можно нагревать для повышения температуры содержимого, тем самым увеличивая массу осадка карбоната лития, образующегося в резервуаре для осаждения карбоната лития 702.

Карбонат лития является сильным основанием. Часть суспензии карбоната лития 950 из резервуара для осаждения карбоната лития 702 может быть возвращена обратно в процесс экстракции лития 10 (фиг. 1 и 9). Это компенсирует потребность в свежем основании в процессе.

На стадиях очистки, показанных на фиг. 9 (а именно, резервуар 948), карбонат лития 950 используется для регулирования pH раствора, содержащего нитрат лития, тем самым вызывая осаждение загрязняющих веществ в растворе и образуя раствор, содержащий нитрат лития, существенно свободный от примесей, который затем может быть направлен в процесс 20.

Однако, обычно большая часть суспензии карбоната лития перекачивается из резервуара для осаждения карбоната лития 702 в обезвоживающую центрифугу 708 с помощью насоса 710. Обезвоживающая центрифуга 708 работает для удаления жидкости из содержимого суспензии, тем самым производя продукт карбоната лития 712, практически не содержащий жидкость 712 и фугат 714. Продукт карбоната лития 712, имеющий товарную чистоту или выше, сушат, упаковывают и направляют на реализацию.

Фугат 714, в основном состоящий из нитратов лития, натрия и калия, выгружается в резервуар для хранения нитратов 716. Жидкость в резервуаре для хранения нитратов 716 может быть повторно использована в другом месте в процессе 20 восстановления лития или в первом процессе 10 экстракции лития. (Фигура 1). Однако некоторое количество жидкости необходимо удалить из процесса, чтобы предотвратить

накопление загрязнений внутри процесса (например, натрия, калия, рубидия, цезия). Отбираемый раствор/жидкость представляет собой небольшой поток нитратов побочных продуктов.

Поток нитратов побочных продуктов перекачивается насосом 718 из резервуара для хранения нитратов 716. Поток нитратов побочных продуктов, может быть, либо сброшен в зону отходов, либо может быть подвергнут дальнейшей обработке. Дальнейшая обработка может включать извлечение солей более тяжелых щелочных металлов (калия, рубидия и цезия). Эти соли щелочных металлов можно выпарить досуха и превратить в гранулы для продажи. Например, калийная селитра особенно ценна как удобрение.

### Примеры

Ниже описаны неограничивающие примеры способа и системы.

#### Пример 1

В этом примере предусмотрено получение раствора, содержащего нитрат лития, который может быть использован в качестве сырья для описанного выше процесса.

Отмечается, что раствор, содержащий нитрат лития, получают по существу тем же способом, что и первые стадии процесса и системы, как описано в одновременно рассматриваемой патентной заявке заявителя WO2017/106925. Однако этот процесс прекращают до стадии кристаллизации нитрата лития согласно WO2017/106925 (т.е. после термического гидролиза, регулирования pH и добавления карбоната лития).

#### Производство сырого НВР

На фиг. 8 показаны основные элементы установок и оборудования, используемых для извлечения лития из прокаленного ( $\beta$ ) сподумена. В установку фиг. 8 подают  $\beta$ -сподумен со скоростью одна тонна в сутки (до 50 кг/ч в пересчете на сухое вещество), а выщелоченные твердые вещества отделяют от обогащенного нитратом лития насыщенного выщелоченного раствора (НВР).

$\beta$ -Сподумен добавляют в питательный смеситель (обычный бетоносмеситель, оснащенный чашей из нержавеющей стали 304L) со скоростью 50 кг/ч вместе с 63 кг по весу азотной кислоты с номинальным содержанием 50%, чтобы получить со скоростью 123 кг/ч суспензии, или 75 л/ч по объему. На практике партии с правильными пропорциями обожженного сподумена и азотной кислоты готовятся периодически (например, ежечасно).

Азотную кислоту добавляют в значительном стехиометрическом избытке: до 150%, чтобы максимизировать выщелачивание литиевых соединений из прокаленного

сподумена. Концентрации азотной кислоты лежат в пределах 30-50% HNO<sub>3</sub> по массе с остальной водой, но предпочтительны концентрации ближе к верхнему пределу этого диапазона, чтобы минимизировать нагрузки от испарения на выходе. На практике сила используемой кислоты определялась реологическими свойствами смесей кислоты и прокаленного сподумена с учетом изменений, претерпеваемых водной фазой в ходе реакции выщелачивания:



На практике эта реакция показывает, что жидкость (азотная кислота) легко превращается в твердое вещество (нитрат лития), тем не менее оно хорошо растворяется в горячей воде. Взвесь, выходящая из реактора разложения (т.е. трехкамерного автоклава, в основном изготовленного из титана), контролируется так, чтобы иметь достаточное количество жидкой фазы, чтобы гарантировать ее перекачиваемость, но в то же время позволить твердой и жидкой фазам значительно разделиться.

Отмечено, что использование 50% кислоты близко к безопасному верхнему пределу концентрации. Общая реакция является экзотермической, что, исходя из молярной массы 63, составляет 135 ккал/кг всей исходной суспензии. Выделяющаяся тепловая энергия нагревает сырьевую смесь в пределах от 25°C до 80°C, на что потребляется ~ 35 ккал/кг всей питательной суспензии, тогда как оставшаяся часть (100 ккал) расходуется на выпаривание воды и паров азотной кислоты; количество последних составляет ~0,2 кг водного эквивалента, что уменьшает 1 кг сырья (твердая и жидкая фазы) до 0,8 кг продукта, из которых 0,44 кг составляет сподуменовый концентрат и 0,36 кг представляет собой смесь 0,12 кг нитрата лития и 0,08 кг нитрата алюминия и других растворимых нитратов, а также 0,16 кг азотной кислоты и воды.

Давление полученной суспензии нитрата лития снижают, и ее направляют на хранение в резервуар емкостью 100 литров. Из накопительного резервуара суспензия нитрата лития подается в пластинчатый фильтр-пресс. Принятый подход к фильтрации включает повторяющиеся циклы промывки и сушки воздухом. В конце заключительного цикла сушки подачу воздуха в фильтр-пресс прекращают и фильтр-пресс открывают для выгрузки осадка. Образовавшийся слегка влажный фильтровальный осадок (выщелоченные сподуменовые концентраты) выгружают из фильтровальной ткани на утилизацию. Количество промывной воды, используемой в фильтр-прессе, устанавливают в зависимости от требуемой степени промывки осадка на фильтре, но первоначальные испытания проводились с использованием той же массы воды, что и количество осадка на фильтре, а именно, 16 литров за цикл или 50 литров в час, в



результате чего расчет составил 75 литров в час сырого насыщенного выщелоченного раствора (сырого НВР). Этот исходный НВР подают в накопительный резервуар емкостью 200 литров.

Для производства сырого НВР установлены следующие предварительные размеры и параметры оборудования, исходя из проектной мощности опытно-промышленной установки β-сподумена (в пересчете на сухое вещество) производительностью 50 кг/ч:

- поток азотной кислоты (в виде 65%  $\text{HNO}_3$ ) в смесительный бак питания реактора разложения: 63 кг/ч.
- 10 • подача в реактор разложения, всего по весу: 113 кг/ч.
- давление на выходе питательного насоса реактора разложения (макс. рабочее): манометрическое давление 8 бар.
- температура комбинированной подачи питающего насоса реактора разложения: близка к температуре окружающей среды.
- 15 • объем подачи в реактор разложения и в обезвоживающий фильтр: 80 л/ч.
- масса балластных осадков (объем 30 л/ч, влажность 10%): 50 кг/ч.
- горячая промывная вода, поступающая в фильтр: 27 л/ч.
- общий фильтрат (сырой НВР, азотная кислота и промывная вода без осадка): 77 кг/ч.
- 20 • смеситель, стандартная бетономешалка, чаша из нержавеющей стали: емкость чаши 200 литров.
- резервуар для хранения с мешалкой, из полиэтилена высокой плотности (HDPE) или полипропилена (PP), с крышкой: диаметр 0,5 м x 1,0 м SWD.
- реактор разложения (общий объем 200 литров): диаметр 0,35 м, длина 2,0 м, титан.
- 25 • насос подачи на фильтр 100 л/ч, рабочее давление до 8 бар: перистальтическое.
- резервуар для подачи на фильтр (объем 200 л, полипропилен, с перемешиванием, закрытый): диаметр 0,5 м x 1,0 м SWD.
- 30 • пластинчато-рамный фильтр-пресс (время цикла 20 минут): 5 пластин каждая размером 0,5 м x 0,5 м.
- емкость для сбора сырого НВР (фильтрата фильтр-пресса) (крытая, емкостью 200 л): диаметр 0,5 м x 1,0 м SWD.

- производительность компрессора технического воздуха: 100 л/ч @8 Bar, 25°C.

#### Производство очищенного НВР

5 Сырой НВР из 200-литрового резервуара-сборника проходит ряд стадий очистки и нейтрализации для получения очищенного НВР. На этих стадиях добавляют реагенты, способствующие осаждению неблагородных металлов и нейтрализации оставшейся азотной кислоты. Твердые осадки удаляют путем пропускания раствора и осадков через стадию пластинчато-рамочной фильтрации.

10 Сырой НВР из 200-литровой накопительной емкости в виде горячего (около кипящего) водного раствора перекачивают в электро-обогреваемый однокорпусный испаритель емкостью 100 литров, выполненный из термостойкого стекла, который нагревают посредством электрической нагревательной рубашки, и который способен вместить концентрированный раствор, произведенный за несколько часов. В испарителе воду и азотную кислоту выпаривают, а поток паров собирают для использования в  
15 другом месте процесса (например, для производства азотной кислоты). Выпаривание проводят при температуре до 140°C и в течение времени, достаточного для гидролиза соединений алюминия и трехвалентного железа.

Плотную, но прокачиваемую суспензию объемным насосом перекачивают из испарителя в питающий фильтр резервуар емкостью 120 литров, где поддерживают  
20 давление 6-8 Бар и температуру ~ 180°C. В резервуар добавляют горячую промывную воду для поддержания концентрации азотной кислоты в водной фазе ниже 5% HNO<sub>3</sub>. По мере необходимости в резервуар добавляют сжатый воздух (при ~1000 кПа). Время выдержки раствора в резервуаре составляет около 2 часов, этого достаточно для осаждения дальнейших соединений алюминия и полного выщелачивания из него  
25 соединений лития.

Полученную жидкую фазу из питающего резервуара перекачивают под давлением в другой пластинчатый фильтр-пресс, который работает с циклами промывки и сушки воздухом, аналогичными ранее описанному пластинчатому рамному фильтр-прессу. Фильтровальный осадок из фильтр-пресса периодически выгружается на  
30 утилизацию. Поток фильтрата из фильтр-пресса направляют на стадию очистки, которая включает ряд из трех осадительных резервуаров с перемешиванием. Эти резервуары предназначены для последовательного удаления остаточных примесей алюминия, магния и кальция из НВР путем добавления раствора гидроксида лития (последующего продукта).

Поток фильтрата пропускают в первый 300-литровый резервуар для осаждения, который сконфигурирован для осаждения  $Al(OH)_3$ . В этом резервуаре рН раствора повышают примерно до 2-3, в результате чего остаточные количества алюминия выпадают в осадок в виде кристаллов гидроксида алюминия. Полученный раствор затем пропускают во второй 300-литровый резервуар для осаждения, который сконфигурирован для осаждения  $Mg(OH)_2$ . В этом резервуаре рН раствора повышают примерно до рН 10,5 для осаждения магния в виде нерастворимых кристаллов гидроксида магния. Полученный раствор снова пропускают в третий 300-литровый отстойник, где остаточный кальций удаляют путем осаждения его в виде нерастворимого карбоната кальция ( $CaCO_3$  - кальцит). Кроме того, добавляют правильное количество карбоната лития (т.е. последующего продукта).

Полученный раствор из осадочных резервуаров направляют в питающий фильтр очистки резервуар емкостью 300 литров, в котором содержится раствор, готовый к фильтрации твердых частиц. Из этого резервуара раствор вместе с осажденными твердыми веществами перекачивают питательным насосом в фильтр-очиститель для фильтрации из раствора обезвоженных кристаллических твердых веществ. Твердые вещества, отфильтрованные фильтром очистки, собирают и утилизируют. Фильтрат из фильтра очистки представляет собой очищенный раствор нитрата лития.

Для производства очищенного НВР установлены следующие предварительные размеры и параметры оборудования:

- подача в испаритель (сырой НВР, 77 кг/ч): 13 кг/ч  $HNO_3$ , 12,5 кг/ч,  $LiNO_3$ , 6,5 кг/ч другие нитраты, 45 кг/ч  $H_2O$ .
- отходящие пары испарителя: 17 кг/ч  $HNO_3$ , 40 кг  $H_2O$ .
- мощность испарителя: 52 л/ч водного эквивалента.
- режим работы испарителя (потребление энергии /ч): 140 МДж (40 кВт).
- поток охлаждающей воды (ОВ) в конденсатор колонны ( $\Delta T = 20^\circ C$ ): 2000 л/ч (0,6 л/с, требуется труба диаметром 25 мм).
- кристаллическая суспензия из испарителя в питающий фильтр резервуар: 25 кг/ч (12,5 кг/ч  $LiNO_3$ , 2,5 кг/ч  $Al(OH)_3$ , 5 кг/ч  $HNO_3$  раствор).
- объемный насос (P.D.): 20 л/ч максимально.
- поток разбавляющей воды в питающий фильтр резервуар: 5 кг/ч.
- общая подача на фильтр-пресс: 30 кг/ч.
- питающий фильтр резервуар (0,12 м<sup>3</sup>, титан, макс. 10 бар): диам. 0,25 м x 2,2 м в высоту.

- промывная вода в фильтр-пресс: 5 кг/ч.
- фильтровальный осадок из фильтр-пресса: 3 кг/ч.
- пластинчато-рамный фильтр-пресс (время цикла 60 минут): 2 пластины, каждая 0,5 м x 0,5 м.

5

- фильтрат из фильтр-пресса (комбинированный): 32 кг/ч.
- резервуар осаждения (3 шт., каждый емкостью 0,3 м<sup>3</sup>, полиэтилен высокой плотности/полипропилен (HDPE/PP): диаметр 0,6 м x 1,6 м SWD.

- фильтр доочистки, (7 элементов, каждый размером 60 см x 10 см наружный диаметр: диаметр 0,5 м x общая высота 1,0 м.

10

- резервуар фильтра доочистки, нержавеющая сталь 304L: диаметр 0,6 м x 1,2 м SWD.

- насос фильтра доочистки: 40 кг/ч, 10 бар.

- очищенный НВР: 30 кг/ч (15 кг/ч LiNO<sub>3</sub>, 1 кг/ч K/NaNO<sub>3</sub>, 14 кг/ч воды).

15

Полученный НВР практически не содержит примесей, с незначительными концентрациями примесных элементов. Очищенный НВР готов к прохождению первой процедуры термической обработки описанного здесь способа.

Концентрацию ряда элементов в очищенном НВР анализируют по стандартным методикам. Результаты этого анализа представлены в Таблице 1.

20

Далее часть НВР упаривают с получением сырого нитрата лития. Сырой продукт не промывают. Массовую долю тех же элементов в сыром продукте нитрата лития анализируют, опять же используя стандартные методы. Результаты этого анализа также представлены в Таблице 1.

**Таблица 1** (Концентрации (мг/л) и массовые доли (%) наиболее распространенных элементов в НВР и сыром нитрате лития, соответственно; также указывается концентрация/доля эквивалента нитрата лития):

	<b>НВР (мг/л)</b>	<b>Сырой LiNO<sub>3</sub> (мас.%)</b>
<b>Li</b>	26949	9,96
<b>Na</b>	2020	0,629
<b>K</b>	292	0,100
<b>Ca</b>	15	0,0474
<b>Fe</b>	0	0,0374
<b>Al</b>	22	0,0173
<b>Be</b>	10,6	0,0104
<b>Zn</b>	5,42	0,00987
<b>Ni</b>	0,1	0,007
<b>Rb</b>	-	0,0066
<b>Cu</b>	2,86	0,0065
<b>Mg</b>	0,1	0,0026
<b>Sr</b>	1,8	0,0016
<b>Cr</b>	0,1	0,0014
<b>Cs</b>	-	0,0011
<b>Co</b>	0,1	0,0006
<b>Ba</b>	0,33	0,0004
<b>Pb</b>	0	0,0002
<b>Mn</b>	0	0,0001
<b>As</b>	0	0,0001
<b>U</b>	-	0,00005
<b>LiNO<sub>3</sub></b>	268 (г/л)	98,93

Отмечено высокое содержание лития в НВР, составляющее >9 мас.% (>98 мас.% в пересчете на нитрат лития) от сырого нитрата лития. Натрий является наиболее распространенным загрязнителем, составляющим ~0,6 мас.% сырого нитрата лития. Следующим наиболее распространенным загрязнителем является калий, который составляет ~0,1% от сырого нитрата лития. Остальные восемнадцать элементов в совокупности составляют ~0,15 мас.% сырого нитрата лития.

Таким образом, с точки зрения влияния на чистоту конечного моногидрата гидроксида лития и карбоната лития, натрий и калий являются основными примесями. Однако отмечено также, что присутствие натрия и калия в таких концентрациях в составе НВР не оказывает отрицательного влияния на чистоту продукта моногидрата гидроксида лития. Отмечено, что ионные радиусы натрия и калия существенно больше, чем у лития, и поэтому их нелегко включить в кристаллическую структуру моногидрата гидроксида лития. Промывка кристаллизованного моногидрата гидроксида лития также помогает повторно растворить любые соли натрия и/или калия, которые могут выпасть в осадок во время кристаллизации.

Аналогичным образом обнаружено, что присутствие натрия и калия не оказывает вредного воздействия на чистоту продукта карбоната лития. Отмечено, что карбонат лития плохо растворим. Его растворимость составляет около 1,5 г/100 мл воды при 0°C и снижается примерно до 0,7 г/100 мл воды при 100°C, т.е. кривая растворимости от температуры имеет отрицательный наклон. С другой стороны, карбонаты натрия и калия хорошо растворимы в воде. Например, растворимость карбоната натрия составляет около 7 г/100 мл воды при 0°C и увеличивается примерно до 45 г/100 мл воды при 100°C. Это означало, что из-за низких концентраций карбонатов натрия и калия эти карбонаты остаются в растворе, даже когда карбонат лития выпадает в осадок. Возможность совместного осаждения карбонатов натрия и калия дополнительно снижают за счет проведения осаждения карбоната лития при повышенных температурах. Это имеет дополнительное преимущество в виде увеличения извлечения карбоната лития. Замечено, что карбонаты натрия и калия, выпавшие в осадок, вымываются из продукта карбоната лития во время центрифугирования.

Таким образом, гидроксид лития аккумуляторного качества и карбонат лития товарного качества удалось получить из очищенного НВР с использованием описанного здесь способа. Далее обнаружено, что гидроксид лития и карбонат лития высокой чистоты можно получать из растворов, содержащих нитрат лития с характеристиками, аналогичными описанному выше НВР.

### Пример 2

В этом примере произведено несколько расчетов и расчетных параметров для пилотной установки, в которой литиевые продукты извлекаются из очищенного раствора, содержащего нитрат лития, с использованием, например, процесса, описанного в Примере 1.

Очищенный раствор, содержащий нитрат лития, направляют в процесс восстановления\извлечения лития (например, процесс 20 на фигурах 1 и 2) со скоростью 30 кг/ч. Раствор содержит 15 кг/ч  $\text{LiNO}_3$ , суммарно 1 кг/ч  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  и 14 кг/ч воды. Раствор, содержащий нитрат лития, пропускают в резервуар для хранения очищенного нитрата лития емкостью 100 л, диаметром 0,6 м и боковой глубиной воды (SWD) 1,2 м.

Раствор, содержащий нитрат лития, выгружают из накопительного резервуара в однокорпусный испаритель с электрическим подогревом (см., например, установку 302 на фиг. 2 и 3). В испарителе испаряется 8 кг/ч воды. В результате оставшиеся 6 кг/ч воды, 15 кг/ч  $\text{LiNO}_3$  и 1 кг/ч суммарно  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  направляют из испарителя в плавильный резервуар (см., например, установку 320 на фиг. 2 и 3). Плавильный резервуар имеет электрический индукционный нагрев и работает до температуры  $\sim 400^\circ\text{C}$  (т.е. выше температуры плавления нитрата лития). В плавильном резервуаре отгоняется большая часть оставшейся воды и образуется расплавленный жидкий нитрат лития, который собирается на дне резервуара. Расплавленную жидкость направляют в резервуар для разложения (см., например, установку 404 на фигурах 2 и 3).

Резервуар для разложения полностью внутри покрыт периклазом и снабжен рубашкой, позволяющей косвенно нагревать содержимое резервуара за счет электрической индукции, чтобы содержимое достигало температуры  $\sim 600^\circ\text{C}$  (температура разложения нитрата лития). По мере разложения нитрата лития выделяются  $\text{NO}_x$  газы и кислород. Максимальный поток  $\text{NO}_x$  и кислорода из резервуара разложения составляет 12 кг/ч эквивалента  $\text{HNO}_3$  при температуре около  $600^\circ\text{C}$ .  $\text{NO}_x$  и кислород из резервуара для разложения объединяют с водой и парами азотной кислоты из процесса экстракции лития (если он используется), в результате чего общий поток газов составляет примерно 50 кг/ч при  $300^\circ\text{C}$  в установку по производству азотной кислоты. Из этих 50 кг/ч потока газа 29 кг/ч составляет  $\text{HNO}_3$ .

Как указано выше, резервуары для плавления и разложения нагреваются опосредованно. Скрытая теплота плавления безводного  $\text{LiNO}_3$  составляет 0,36 кДж/кг. Отмечено, что теплоемкость расплавленного  $\text{LiNO}_3$  составляет 0,93 Дж/кг/ $^\circ\text{C}$ . Суммарная энергия для плавления и нагревания 15 кг/ч  $\text{LiNO}_3$  в интервале от  $60^\circ\text{C}$  до  $600^\circ\text{C}$  (т.е. рабочей температуры сосуда разложения) составляет 12,9 МДж/ч. Теплота разложения 15 кг/ч  $\text{LiNO}_3$  составляет 47 МДж/ч. Следовательно, общая энергия, необходимая для нагрева, плавления и разложения  $\text{LiNO}_3$ , составляет 60 МДж/ч.

В одном из вариантов резервуары для плавления и разложения нагреваются газом. Если резервуары имеют электрический обогрев, требуется около 20 кВт мощности. Если резервуары обогреваются газом, требуется около 100 МДж/ч газа.

Одновременно с функцией разложения резервуар для разложения может функционировать как камера пенной флотации, работающая при высоких температурах. Поскольку кристаллы оксида лития, образовавшиеся во время разложения нитрата лития, являются менее плотными, чем оставшийся нитрат лития, кристаллы оксида лития имеют тенденцию двигаться вверх (т.е. «всплывать») до верхней части резервуара для разложения. В связи с этим образующиеся при разложении газы  $\text{NO}_x$  и кислород образуют в резервуаре пузырьки, причем пузырьки двигаются вверх к верху резервуара, увлекая и тем самым отделяя менее плотные кристаллы оксида лития.

Образовавшаяся пена кристаллов оксида лития в пузырьках, обогащенных нитратом лития, собирается на поверхности оставшейся суспензии нитрата лития и переливается в периферийный желоб для сбора и транспортировки, тогда как оставшаяся суспензия нитрата лития образует слив резервуара для разложения. Сборный желоб направляет верхний поток кристаллов оксида лития в пузырьках, обогащенных нитратом лития, через выходное отверстие и трубу на винтовой пресс-конвейер (т.е. один или несколько винтовых пресс-конвейеров, работающих параллельно). Винтовой пресс-конвейер состоит из ротора из высокохромистой стали, покрытого периклазом (нанесенным плазменным методом), и статора из пористого спеченного периклаза. Остальные поверхности облицованы внутри периклазовой плиткой по мере необходимости.

В винтовом пресс-конвейере расплавленный нитрат лития выдавливается из кристаллов оксида лития и собирается на его нижнем выходе. Объединенный поток нитрата лития из шнекового пресс-конвейера объединяются со сливом нитрата лития из резервуара для разложения и перекачиваются на стадию осаждения карбоната лития (см., например, процесс 60 на фиг. 1, 2 и 6).

Выжимая расплавленный нитрат лития, шнековый пресс также производит уплотненную массу кристаллов оксида лития, практически лишенную жидкости, причем кристаллы выводят из верхнего конца конвейера шнекового пресса со скоростью  $\sim 3$  кг/ч оксида лития. Оксид лития собирают и выгружают в резервуар для гашения оксида лития (см., например, резервуар 602 на фиг. 2 и 6). Резервуар для гашения оксида лития имеет объем 100 л. Когда конечным продуктом является сухой гидроксид лития, в резервуар для гашения добавляют из расчета 1,8 кг/ч технологической воды для перевода оксида



лития в сухой гидроксид лития. Однако, как правило, конечным продуктом является моногидрат гидроксида лития, и в этом случае в резервуар для гашения добавляют из расчета 3 кг/ч технологической воды для превращения оксида лития в моногидрат гидроксида лития. Еще из расчета 25 кг/ч горячей технической воды добавляют в резервуар для гашения для растворения моногидрата гидроксида лития, тем самым образуя перекачиваемый раствор.

Этот раствор моногидрата гидроксида лития перекачивают в кристаллизатор гидроксида лития (см., например, установку 612 на фиг. 2 и 6), где воду из раствора выпаривают. Кристаллизатор представляет собой однокорпусную установку с электрическим нагревом, и для испарения воды требуется 20 кВт электроэнергии.

Затем кристаллизованную суспензию гидроксида лития пропускают из кристаллизатора в обезвоживающую центрифугу (см., например, центрифугу 626 на фиг. 2 и 6) со скоростью 5 кг/ч. Центрифуга производит кристаллический продукт моногидрата гидроксида лития, при этом отделенную жидкость собирают для формирования части потока извлеченного раствора. В обезвоживающей центрифуге промежуточный раствор, содержащийся в кристаллическом продукте моногидрата гидроксида лития, промывают и существенно заменяют промывной водой, причем этот промежуточный раствор также собирают и извлекают с образованием другой части объединенного потока извлеченного раствора. Объединенный поток извлеченного раствора повторно используют в других областях процесса. Первую порцию направляют обратно на стадию очистки исходного раствора нитрата лития, полученного выщелачиванием  $\beta$ -сподумена азотной кислотой. Вторую порцию возвращают в резервуар для гашения оксида лития. Третью часть направляют на производство карбоната лития (см., например, участок 70 на фигурах 1, 2 и 7).

Объединенный поток нитрата лития из резервуара для разложения собирают и направляют на стадию производства карбоната лития (см., например, зону 70 на фиг. 1, 2 и 7). В результате получают около 1 кг/ч карбоната лития товарной марки.

Поток нитрата лития, включая фугат и смывную жидкость из центрифуги для обезвоживания гидроксида лития, сначала перекачивают в резервуар для осаждения карбоната лития (см., например, резервуар 702 на фиг. 2 и 7). Нитрат лития присутствует в резервуаре вместе с небольшими количествами нитратов натрия и калия. Иногда в небольших количествах присутствуют также нитраты рубидия и цезия.

Комбинацию кальцинированной соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и/или поташа ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) добавляют в резервуар для осаждения карбоната лития для осаждения лития в виде

труднорастворимого карбоната лития, тем самым образуя карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), нитрат натрия ( $\text{NaNO}_3$ ) и нитрат калия ( $\text{KNO}_3$ ). Условия в резервуаре оптимизируют для осаждения карбоната лития (т.е. обнаружено, что растворимость карбоната лития снижается с повышением температуры). Поэтому резервуар для осаждения карбоната лития нагревают для повышения температуры содержимого, увеличивая массу образовавшегося осадка карбоната лития.

Часть карбоната лития может быть возвращена в процесс экстракции лития, например, используется для регулирования pH необработанного сырого раствора нитрата лития, чтобы вызвать осаждение загрязняющих веществ (например, кальция) в растворе. Однако большую часть суспензии карбоната лития перекачивают в обезвоживающую центрифугу с помощью шламового насоса. Обезвоживающая центрифуга (см., например, центрифугу 708 на фиг. 2 и 7), которая работает с перерывами для удаления жидкости из содержимого суспензии, тем самым производя продукт из карбоната лития, практически не содержащий жидкости. Фугат из центрифуги, в основном состоящий из нитратов лития, натрия и калия, выгружается в резервуар для хранения нитратов (см., например, резервуар 716 на фиг. 2 и 7). Этот поток нитратов побочных продуктов либо сбрасывается в отходы, либо подвергается дальнейшей обработке для извлечения солей более тяжелых щелочных металлов (например, калия, рубидия и цезия).

Отмечено, что пилотная установка, построенная в соответствии с вышеуказанными принципами, может работать как полностью непрерывный технологический процесс, используя современные методы управления, автоматизации и мониторинга процесса. Пилотная установка может быть построена поэтапно, что позволит оптимизировать производственные процессы по мере установки последующего оборудования.

Например, можно построить пилотную установку для производства только продукта из оксида лития (т.е. с самым высоким содержанием элементного лития 46,5% по массе, так что затраты, связанные с транспортировкой оксида лития потребителю, будут соответственно низкими). Далее, в зависимости от рыночных условий, можно производить безводный гидроксид лития (безводный гидроксид лития содержит чуть более 29% элементного лития по массе). Наконец, кристаллизованный моногидрат гидроксида лития можно получить путем добавления однокорпусного кристаллизатора с электрическим подогревом.

Преимущество способа и системы, раскрытых в настоящем документе, состоит в том, что в зависимости от рынка и предпочтений клиента процесс может быть остановлен на любой стадии. Например, производители аккумуляторов могут предпочесть получать литий в виде оксида, поскольку это дает им больший контроль над чистотой производимого гидроксида лития, и в этом случае нет необходимости строить оставшиеся участки завода. В качестве другого примера оператор рудника/обогажительной фабрики может решить установить настоящий процесс и систему рядом со своим предприятием. Они могут предпочесть простоту процесса, который заканчивается получением продукта оксида лития, поскольку они могут избежать затрат/сложности, связанных с кристаллизатором гидроксида лития. Таким образом, настоящий способ и система могут обеспечить высокий уровень гибкости в зависимости от потребностей как потребителя лития, так и оператора установки.

#### Дальнейшие варианты

Следует понимать, что характеристики раствора, содержащего нитрат лития, независимо от того, получен ли он путем взаимодействия сподумена с азотной кислотой или из другого источника, могут отличаться в той степени, в которой могут оказаться целесообразными изменения вышеуказанного способа и системы.

Другие единичные операции могут быть включены в общий процесс в соответствии с передовой инженерной практикой, в частности, для предоставления услуг и коммунальных услуг, эффективного использования отходящего тепла, экономии воды и минимизации всех потоков отходов.

В последующей формуле изобретения и в предшествующем описании, за исключением случаев, когда контекст требует иного из-за выражения формулировок или необходимого импликации, слово «содержит» и его варианты, такие как «содержит» или «содержащий», используются во включающем смысле, т.е. указать наличие заявленных функций, но не исключать наличие или добавление дополнительных функций/признаков.

### Первоначально поданная формула изобретения

1. Способ получения литиевого продукта из раствора, содержащего нитрат лития, который может быть получен путем взаимодействия литийсодержащего силиката металла с азотной кислотой, причем способ включает:

а. подвергание раствора, содержащего нитрат лития, первой процедуре термической обработки, при которой удаляют воду и азотную кислоту (при наличии), и полученную суспензию, обогащенную кристаллами нитрата лития, нагревают для получения расплавленной жидкости;

б. направление расплавленной жидкости на вторую процедуру термической обработки, при которой расплавленную жидкость нагревают для разложения нитрата лития практически до оксида лития.

2. Способ по п. 1, в котором, на второй процедуре термической обработки, оксиду лития, полученному при разложении нитрата лития, дают возможность всплыть на поверхность расплавленной жидкости с получением верхнего потока суспензии оксида лития и нитрата лития и нижнего потока раствора нитрата лития.

3. Способ по п.2, дополнительно включающий подачу суспензии оксида лития и нитрата лития на стадию разделения, на которой нитрат лития практически полностью отделяют от оксида лития с получением кристаллов оксида лития.

4. Способ по п.3, в котором стадия разделения включает средство удаления жидкости, такое как шнековый пресс, в котором нитрат лития практически полностью отделяют вместе с жидкостью от оксида лития с получением кристаллов оксида лития.

5. Способ по п.3 или п.4, в котором кристаллы оксида лития направляют на стадию гашения, на которой к кристаллам оксида лития добавляют контролируемое количество воды с получением раствора, содержащего моногидрат гидроксида лития.

6. Способ по п.5, в которой раствор, содержащий гидроксид лития, подвергают стадии кристаллизации, на которой раствор гидроксида лития концентрируют и кристаллизуют с образованием кристаллического моногидрата гидроксида лития.

7. Способ по п.6, в котором кристаллический моногидрат гидроксида лития отделяют от раствора, например, центрифугированием с получением кристаллического моногидрата гидроксида лития, практически не содержащего жидкости.

8. Способ по любому из пп.3-7, в котором раствор нитрата лития, отделенный от оксида лития на стадии разделения, собирают для дальнейшей обработки.

9. Способ по п.8, в котором дальнейшая обработка включает добавление карбонатного соединения к раствору нитрата лития для взаимодействия лития с карбонатом с получением карбоната лития, причем дальнейшую обработку осуществляют в условиях, способствующих осаждению карбоната лития.

10. Способ по п.9, в котором осадок карбоната лития отделяют от раствора, например, с использованием обезвоживающей центрифуги.

11. Способ по п.10, в котором раствор, отделенный от осадка карбоната лития, используют повторно в качестве щелочного раствора на стадии взаимодействия литийсодержащего силиката металла с азотной кислотой.

12. Способ по любому из пп.9-11, в котором карбонатное соединение содержит карбонат натрия и/или карбонат калия, например, получаемые добавлением карбонат натрия или карбонат калия в качестве карбонатного соединения.

13. Способ по любому из пп.9-12, когда они зависят от п.7 или п.8, в котором раствор, отделенный от кристаллического моногидрата гидроксида лития, подают к указанному карбонатному соединению для дальнейшей обработки.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором первая процедура термической обработки включает двухступенчатую термическую обработку включающую:

i. первую стадию нагревания, на которой раствор, содержащий нитрат лития, нагревают до температуры, близкой к температуре кипения, для удаления воды и азотной кислоты (при наличии);

ii. вторую стадию нагревания, на которой полученную почти кипящую суспензию нитрата лития нагревают до температуры около 400°C для расплавления нитрата лития в суспензии.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором во время первой процедуры термической обработки образуется поток пара, содержащий воду и азотную кислоту (при наличии), который собирают и конденсируют.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором температура второй процедуры термической обработки составляет около 600°C, чтобы вызвать разложение расплавленного нитрата лития на оксид лития и оксиды азота.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором во время второй процедуры термической обработки образуется газообразный поток, содержащий оксиды азота, который собирают и направляют в процесс производства азотной кислоты.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором раствор, содержащий нитрат лития, который подают на первую процедуру термической обработки, фактически не содержит примесей.

19. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором раствор, содержащий нитрат лития, который подают на первую процедуру термической обработки, получают в процессе, в котором литийсодержащий силикат металла реагирует с азотной кислотой, при этом способ включает:

- i) смешивание силикатного минерала с азотной кислотой;
- ii) подвергание смеси процессу выщелачивания в таких условиях, что содержащийся в силикатном минерале литий выщелачивается в водную фазу в виде нитрата лития;
- iii) подачу выщелоченного раствора на стадию разделения твердой и жидкой фаз для удаления оставшихся твердых частиц;
- iv) опционально, нагревание отделенного выщелоченного раствора для отгонки воды и азотной кислоты в виде газообразного потока, при этом газообразный поток воды и азотной кислоты собирают и используют для восстановления азотной кислоты;
- v) подвергание выщелоченного раствора ряду реакционных условий, при которых загрязняющие вещества в значительной степени осаждаются из выщелоченного раствора;
- vi) прохождение раствора через стадию фильтрации для удаления осадков с получением практически свободного от примесей раствора, содержащего нитрат лития, для подачи на первую процедуру термической обработки.

20. Способ по п.19, когда он зависит от п.17, в котором азотная кислота, образующаяся из газообразного потока второй процедуры термической обработки, образует, по меньшей мере, часть азотной кислоты, смешанной с силикатным минеральным материалом на стадии i).

21. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором литийсодержащий силикат металла представляет собой сподумен  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  и/или любой из ряда других литийсодержащих силикатных минералов, включающих, помимо прочего, петалит  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ , эвкриптит  $\text{LiAlSiO}_4$ , амблигонит  $(\text{Li,Na})\text{AlPO}_4(\text{F,OH})$  и различные минералы группы слюды, включающей лепидолит  $\text{K}(\text{Li,Al,Rb})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$  и циннвальдит  $\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$ .

22. Система для получения литиевого продукта из раствора, содержащего нитрат лития, например, который может быть получен путем взаимодействия литийсодержащего силиката металла с азотной кислотой, причем система включает:

a. один или несколько нагреваемых резервуаров, предназначенных для нагревания раствора, содержащего нитрат лития, до такой степени, что вода и азотная кислота (при наличии) удаляются в виде пара, и полученная в результате суспензия, обогащенная кристаллами нитратом лития, образует расплавленную жидкость;

b. дополнительный нагреваемый резервуар, предназначенный для нагревания расплавленной жидкости для разложения нитрата лития практически до оксида лития.

23. Система по п.22, в которой дополнительный нагреваемый резервуар выполнен в виде флотационной камеры, в которой, по мере разложения нитрата лития, оксид лития всплывает, тем самым создавая верхний поток суспензии оксида лития и нитрата лития, и нижний поток нитрата лития, причем верхний поток направляется на стадию разделения твердой и жидкой фаз.

24. Система по п.23, в которой стадия разделения твердой и жидкой фаз включает шнековый пресс, в котором оксид лития практически отделяется от нитрата лития.

25. Система по любому из пп.22-24, в которой один или несколько нагреваемых резервуаров содержат испаритель, в котором раствор, содержащий нитрат лития, нагревается так, чтобы вызвать испарение воды в виде пара вместе с азотной кислотой (при наличии), и таким образом получить пересыщенный раствор нитрата лития.

26. Система по п.25, в которой один или несколько нагреваемых резервуаров дополнительно содержат плавильный резервуар, в который подают пересыщенный раствор нитрата лития, и в котором пересыщенный раствор нитрата лития нагревается для расплавления нитрата лития.

27. Система по п.26, в которой плавильный резервуар нагревается опосредованно, например, посредством электрической индукции.

28. Система по любому из пп.22-27, в которой дополнительный нагреваемый резервуар также производит газообразный поток, содержащий оксиды азота, причем дополнительный нагреваемый резервуар герметизирован для предотвращения утечки таких газов в атмосферу.

29. Система по п.28, дополнительно включающая установку азотной кислоты, в которую подают газообразный поток, содержащий оксиды азота, полученный в дополнительном нагреваемом резервуаре, с получением азотной кислоты.

30. Система по любому из пп.22-29, в которой конденсатор выполнен с возможностью сбора и конденсации пара из одного или нескольких нагреваемых резервуаров и, при наличии, из испарителя.

31. Система по любому из пп.22-30, в которой дополнительный нагреваемый резервуар нагревается опосредованно, например, посредством электрической индукции.

32. Система по любому из пп.22-31, дополнительно содержащая устройство, предназначенное для производства кристаллического продукта гидроксида лития из оксида лития, полученного в дополнительном нагреваемом резервуаре.

33. Система по любому из пп. 23-24 или любому из пп. 25-32, когда они зависят от п.23 или п.24, дополнительно содержащая устройство, предназначенное для производства продукта карбоната лития из нижнего потока нитрата лития и из нитрата лития, полученного на стадии разделения твердой и жидкой фаз.



**Формула изобретения с изменениями по ст. 34 РСТ**

1. Способ получения литиевого продукта из раствора, содержащего нитрат лития, включающий:

а. подвергание раствора, содержащего нитрат лития, первой процедуре термической обработки, при которой удаляют воду и азотную кислоту (при наличии), и полученную суспензию, обогащенную кристаллами нитрата лития, нагревают для получения расплавленной жидкости;

б. направление расплавленной жидкости на вторую процедуру термической обработки, при которой расплавленную жидкость нагревают для разложения нитрата лития практически до оксида лития.

2. Способ по п.1, в котором, на второй процедуре термической обработки, оксиду лития, полученному при разложении нитрата лития, дают возможность всплыть на поверхность расплавленной жидкости с получением верхнего потока суспензии оксида лития и нитрата лития и нижнего потока раствора нитрата лития.

3. Способ по п.2, дополнительно включающий подачу верхнего потока суспензии оксида лития и нитрата лития на стадию разделения, на которой нитрат лития практически полностью отделяют от оксида лития.

4. Способ по п.3, в котором оксид лития в верхнем потоке суспензии оксида лития и нитрата лития содержит кристаллы оксида лития, и стадия разделения включает стадию удаления жидкости, на которой нитрат лития практически полностью отделяют вместе с жидкостью от кристаллов оксида лития.

5. Способ по п.4, в котором на стадии удаления жидкости используют шнековый пресс для практически полного отделения нитрата лития с жидкостью от кристаллов оксида лития.

6. Способ по п.4 или п.5, дополнительно включающий направление кристаллов оксида лития на стадию гашения, на которой к кристаллам оксида лития добавляют воду с получением раствора, содержащего моногидрат гидроксида лития.

7. Способ по п.6, дополнительно включающий стадию кристаллизации, на которой раствор моногидрата гидроксида лития кристаллизуют с образованием кристаллического моногидрата гидроксида лития.

8. Способ по п.7, дополнительно включающий отделение кристаллического моногидрата гидроксида лития от раствора с получением кристаллического моногидрата гидроксида лития, практически не содержащего жидкости.

9. Способ по п.8, в котором кристаллический моногидрат гидроксида лития отделяют от раствора центрифугированием.

10. Способ по любому из пп.3-9, дополнительно включающий сбор нитрата лития, отделенного от оксида лития на стадии разделения, для дальнейшей обработки.

11. Способ по п.10, в котором дальнейшая обработка включает добавление карбонатного соединения к нитрату лития для взаимодействия лития с карбонатом с получением карбоната лития, и дальнейшую обработку осуществляют в условиях, способствующих осаждению карбоната лития.

12. Способ по п.11, дополнительно включающий отделение осадка карбоната лития от раствора.

13. Способ по п.12, в котором осадок карбоната лития отделяют от раствора с использованием обезвоживающей центрифуги.

14. Способ по п.12 или 13, в котором раствор, отделенный от осадка карбоната лития, используют повторно в качестве щелочного раствора для взаимодействия литийсодержащего силиката металла с азотной кислотой.

15. Способ по любому из пп.11-14, в котором карбонатное соединение включает один или более карбонат натрия и карбонат калия.

16. Способ по любому из пп.11-15, когда он зависит от п.8, в котором раствор, отделенный от кристаллического моногидрата гидроксида лития, смешивают с нитратом лития, отделенным от оксида лития, и полученный раствор собирают для дальнейшей обработки.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором первая процедура термической обработки включает двухступенчатую термическую обработку включающую:

i. первую стадию нагревания, на которой раствор, содержащий нитрат лития, нагревают до температуры, близкой к температуре кипения, для удаления воды и азотной кислоты (при наличии) с получением почти кипящей суспензии нитрата лития;

ii. вторую стадию нагревания, на которой почти кипящую суспензию нитрата лития нагревают до температуры около 400°C для расплавления нитрата лития в суспензии.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором во время первой процедуры термической обработки образуется поток пара, содержащий воду и азотную кислоту (при наличии), который собирают и конденсируют.

19. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором вторую процедуру термической обработки осуществляют при температуре около 600°C.

20. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором во время второй процедуры термической обработки образуется газообразный поток, содержащий оксиды азота, и оксиды азота собирают и направляют в процесс производства азотной кислоты.

21. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором раствор, содержащий нитрат лития, который подают на первую процедуру термической обработки, фактически не содержит примесей.

22. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий, перед стадией а., осуществление взаимодействия литийсодержащего силиката металла с азотной кислотой для получения раствора, содержащего нитрат лития.

23. Способ по п.22, в котором раствор, содержащий нитрат лития, представляет собой практически свободный от загрязнений раствор, содержащий нитрат лития, при этом способ включает:

i) смешивание литийсодержащего силиката металла с азотной кислотой с получением смеси;

ii) подвергание смеси процессу выщелачивания в таких условиях, что литий, содержащийся в литийсодержащем силикате металла, выщелачивается в водную фазу в виде нитрата лития с образованием выщелоченного раствора;

iii) подачу выщелоченного раствора на стадию разделения твердой и жидкой фаз для удаления твердых частиц и получения выщелоченного раствора;

iv) опционально, нагревание выщелоченного раствора для отгонки воды и азотной кислоты в виде газообразного потока, при этом газообразный поток воды и азотной кислоты собирают и используют для восстановления азотной кислоты;

v) подвергание выщелоченного раствора реакционным условиям, при которых загрязняющие вещества в значительной степени осаждаются с образованием выщелоченного раствора с осадками;

vi) прохождение выщелоченного раствора с осадками через стадию фильтрации для удаления осадков с получением практически свободного от примесей раствора, содержащего нитрат лития, для подачи на первую процедуру термической обработки.

24. Способ по п.23, когда он зависит от п.20, в котором азотная кислота, образующаяся из газообразного потока второй процедуры термической обработки,

образует, по меньшей мере, часть азотной кислоты, смешанной с литийсодержащим силикатом металлом на стадии i).

25. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором литийсодержащий силикат металла представляет собой одно или несколько из: сподумен  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , петалит  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ , эвкриптит  $\text{LiAlSiO}_4$ , амблигонит  $(\text{Li,Na})\text{AlPO}_4(\text{F,OH})$ , лепидолит  $\text{K}(\text{Li,Al,Rb})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$  и циннвальдит  $\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$ .

26. Система для получения литиевого продукта из раствора, содержащего нитрат лития, включающая:

a. один или несколько нагреваемых резервуаров, предназначенных для нагревания раствора, содержащего нитрат лития, до такой степени, что вода и азотная кислота (при наличии) удаляются в виде пара, и полученная в результате суспензия, обогащенная кристаллами нитратом лития, образует расплавленную жидкость;

b. дополнительный нагреваемый резервуар, предназначенный для нагревания расплавленной жидкости для разложения нитрата лития до оксида лития.

27. Система по п.26, в которой дополнительный нагреваемый резервуар выполнен в виде флотационной камеры, в которой, по мере разложения нитрата лития, оксид лития всплывает, тем самым создавая верхний поток суспензии оксида лития и нитрата лития и нижний поток нитрата лития.

28. Система по п.27, дополнительно включающая стадию разделения твердой и жидкой фаз, сконфигурированную для приема верхнего потока суспензии оксида лития и нитрата лития, при этом стадия разделения твердой и жидкой фаз включает шнековый пресс, приспособленный практически полностью отделить оксид лития от нитрата лития.

29. Система по любому из пп.26-28, в которой один или несколько нагреваемых резервуаров содержат испаритель, предназначенный для нагревания раствора, содержащего нитрат лития, так, чтобы вызвать испарение воды в виде пара вместе с азотной кислотой (при наличии), и таким образом получить пересыщенный раствор нитрата лития.

30. Система по п.29, в которой один или несколько нагреваемых резервуаров дополнительно содержат плавильный резервуар, выполненный с возможностью приема пересыщенного раствора нитрата лития, и нагревания указанного пересыщенного раствора нитрата лития для расплавления нитрата лития.

31. Система по п.30, в которой плавильный резервуар нагревается опосредованно, например, посредством электрической индукции.

32. Система по любому из пп.26-31, в которой дополнительный нагреваемый резервуар выполнен с возможностью приема газообразного потока, содержащего оксиды азота, причем дополнительный нагреваемый резервуар герметизирован для предотвращения утечки таких газов в атмосферу.

33. Система по п.32, дополнительно включающая установку азотной кислоты, предназначенную для приема газообразного потока, содержащего оксиды азота, который получен в дополнительном нагреваемом резервуаре, и выгрузки азотной кислоты.

34. Система по любому из пп.26-33, дополнительно включающая конденсатор, выполненный с возможностью сбора и конденсации пара из одного или нескольких нагреваемых резервуаров и, при наличии, из испарителя.

35. Система по любому из пп.26-34, в которой дополнительный нагреваемый резервуар нагревается опосредованно, например, посредством электрической индукции.

36. Система по любому из пп.26-35, дополнительно содержащая устройство, предназначенное для производства кристаллического продукта гидроксида лития из оксида лития, полученного в дополнительном нагреваемом резервуаре.

37. Система по любому из пп. 27-28 или любому из пп. 29-36, когда они зависят от п.27 или п.28, дополнительно содержащая устройство, предназначенное для производства продукта карбоната лития из нижнего потока нитрата лития и из нитрата лития, полученного на стадии разделения твердой и жидкой фаз.

38. Способ по п.1, дополнительно включающий, после стадии b., сбор полученной смеси, содержащей кристаллы оксида лития в нитрате лития, в качестве продукта.

39. Способ по п.2, дополнительно включающий сбор верхнего потока суспензии оксида лития и нитрата лития.

40. Способ по п.1, дополнительно включающий восстановление оксида лития с образованием металлического лития.

41. Способ по п.4, в котором кристаллы оксида лития собирают и используют в производстве металлического лития.

42. Способ получения раствора, содержащего нитрат лития, пригодного для использования в способе по п.1, включающий:

i) смешивание литийсодержащего силиката металла с азотной кислотой для получения смеси;

ii) подвергание смеси процессу выщелачивания, при котором литий, содержащийся в литийсодержащем силикате металла, выщелачивают из

литийсодержащего силиката металла в виде нитрата лития с получением раствора, содержащего нитрат лития.

43. Способ по п.42, в котором процесс выщелачивания включает взаимодействие литийсодержащего силиката металла со стехиометрическим избытком азотной кислоты и процесс выщелачивания останавливают охлаждением смеси.

44. Способ по п.42 или 43, дополнительно включающий, после стадии ii), подачу смеси на стадию разделения твердой и жидкой фаз, на которой содержащиеся в смеси твердые вещества отделяют с образованием выщелоченного раствора, содержащего нитрат лития.

45. Способ по п.44, дополнительно включающий нагревание выщелоченного раствора для отгонки воды и азотной кислоты в виде газообразного потока.

46. Способ по п.45, дополнительно включающий сбор газообразного потока воды и азотной кислоты и восстановление из него азотной кислоты.

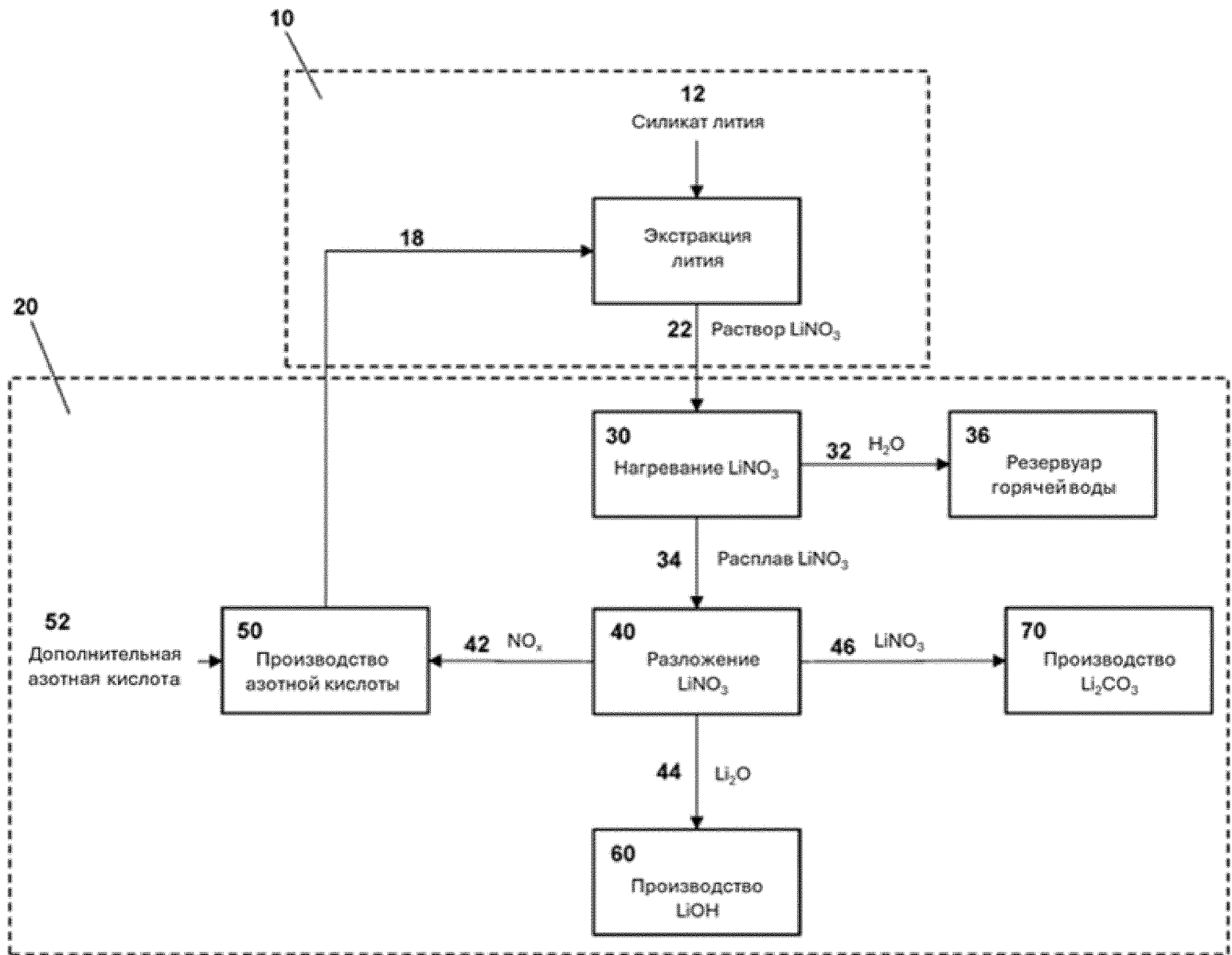
47. Способ по любому из пп.44-46, дополнительно включающий:

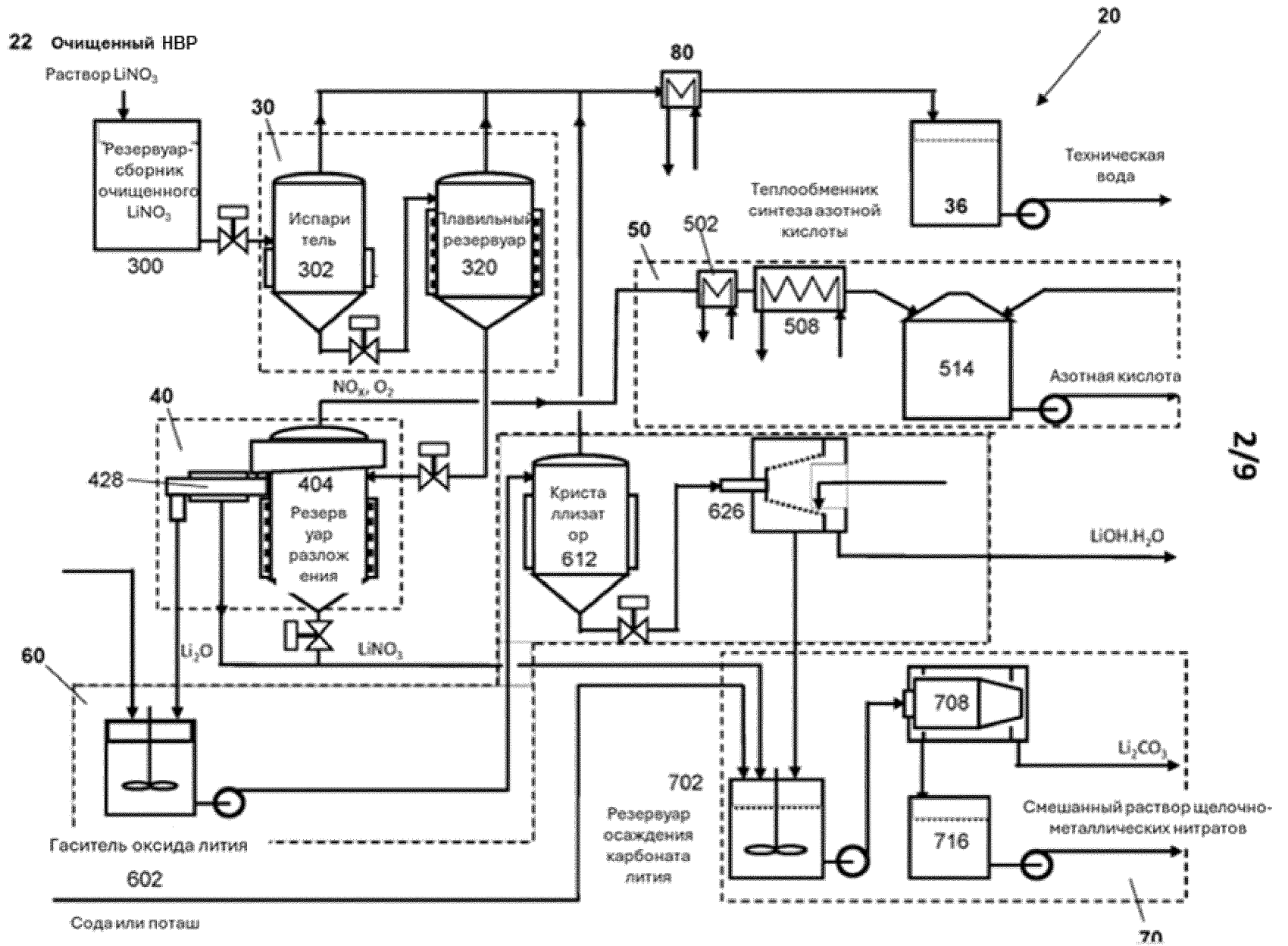
подвержение выщелоченного раствора таким реакционным условиям, при которых загрязняющие вещества в значительной степени осаждают из выщелоченного раствора, а избыток азотной кислоты (при наличии) нейтрализуют;

подачу выщелоченного раствора с осадками на стадию фильтрации для удаления осадка с получением раствора, содержащего нитрат лития, практически не содержащего загрязняющих веществ.

48. Способ по п.47, в котором реакционные условия включают добавление гидроксида лития к выщелоченному раствору.

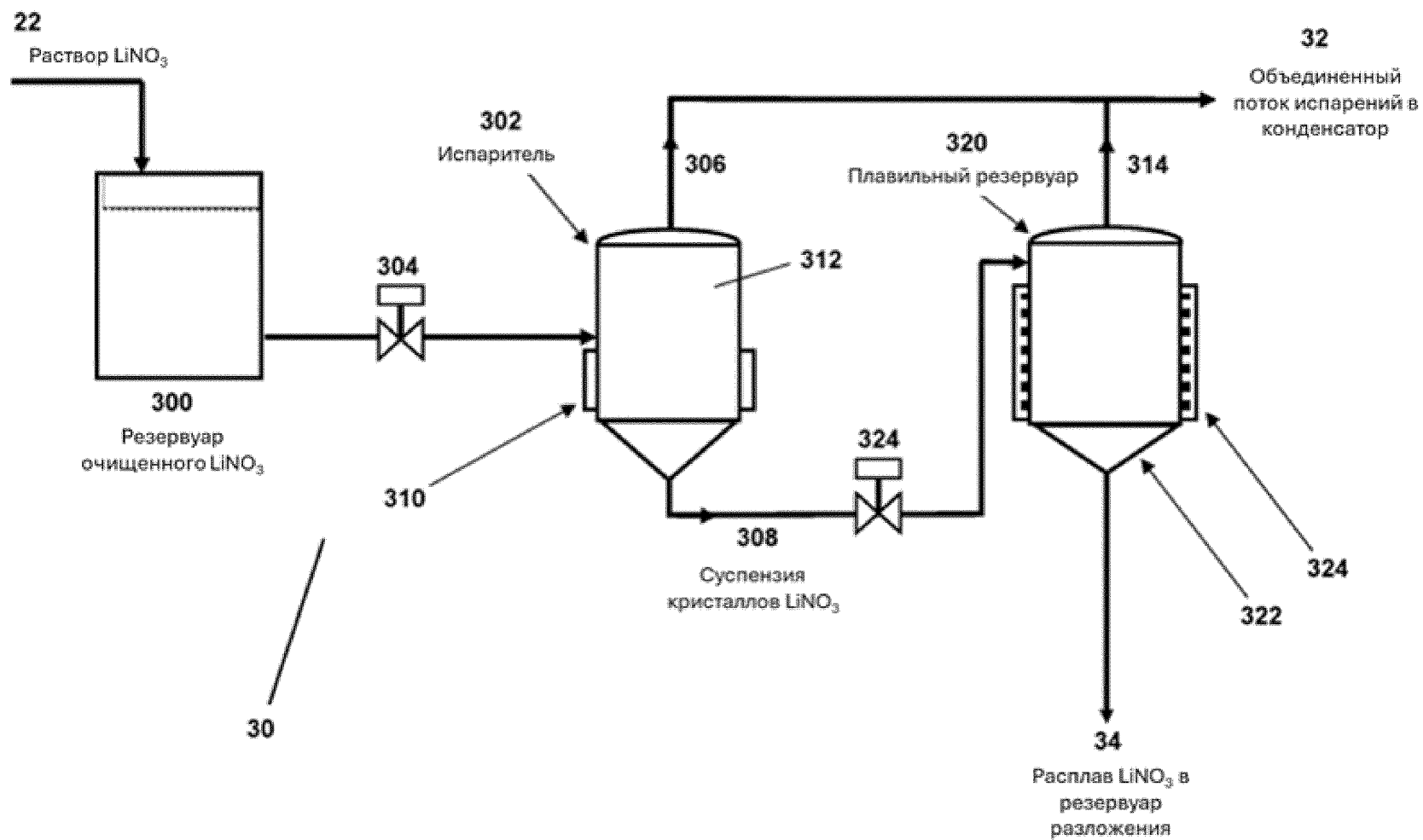
ФИГУРА 1



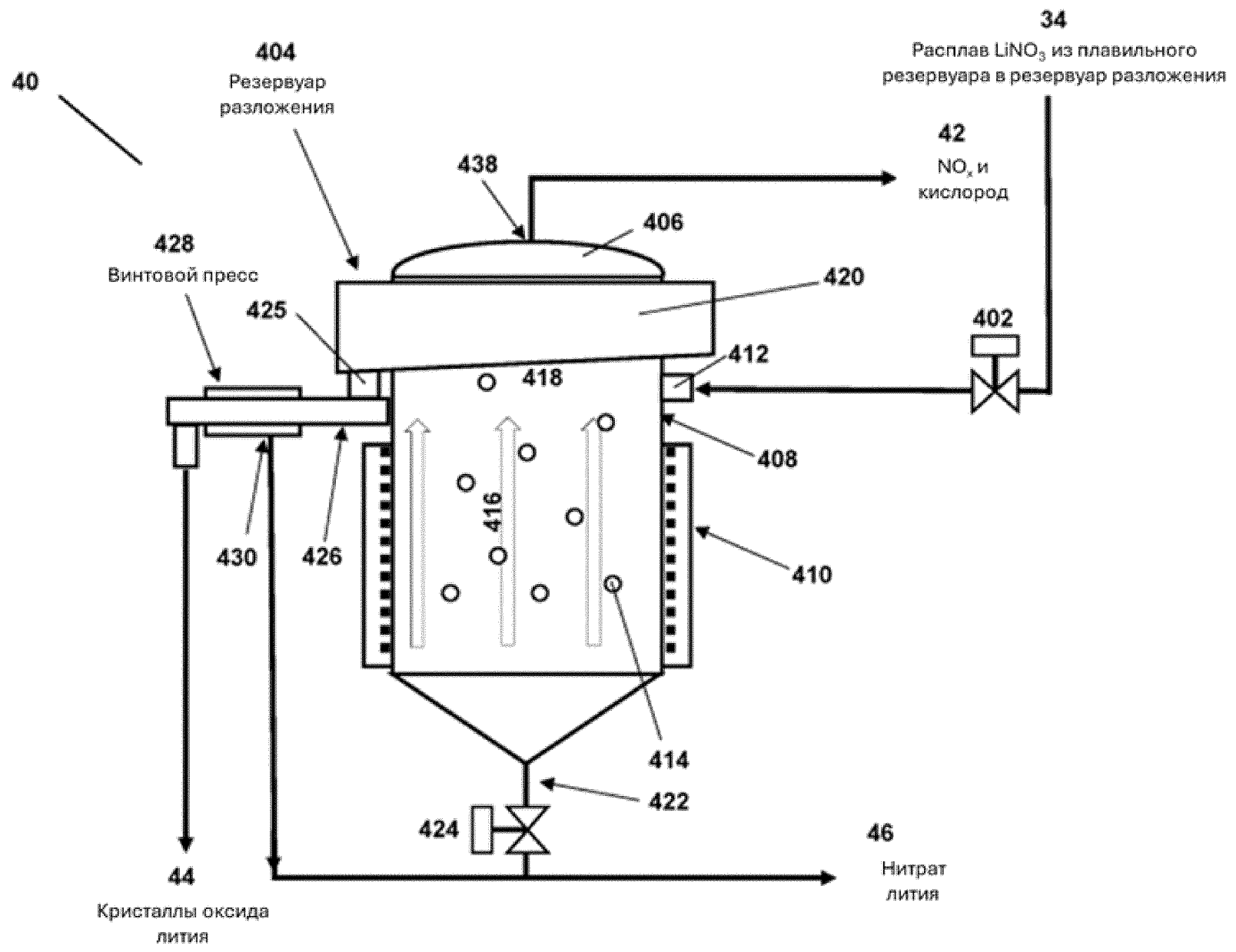




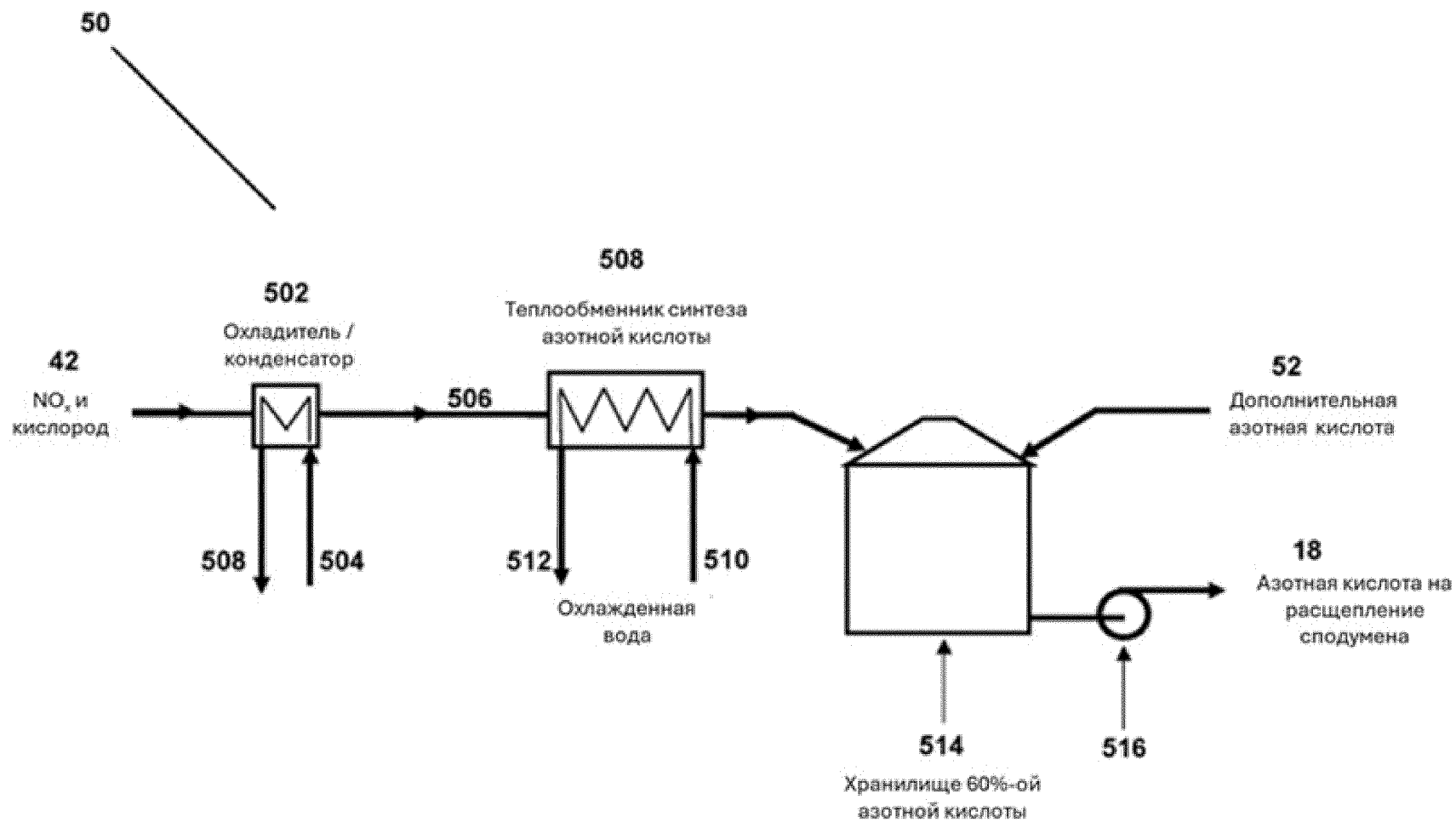
ФИГУРА 3



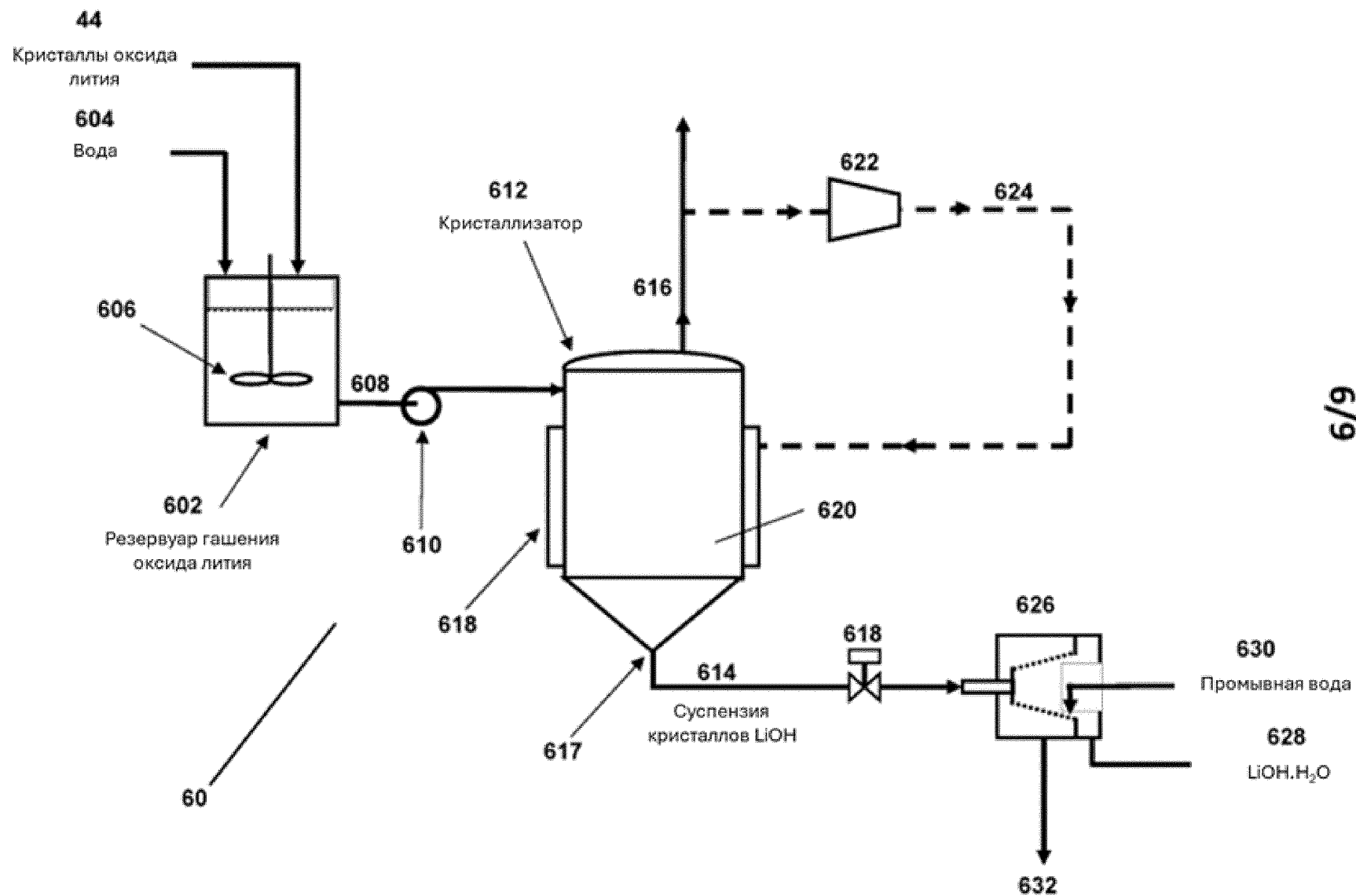
ФИГУРА 4



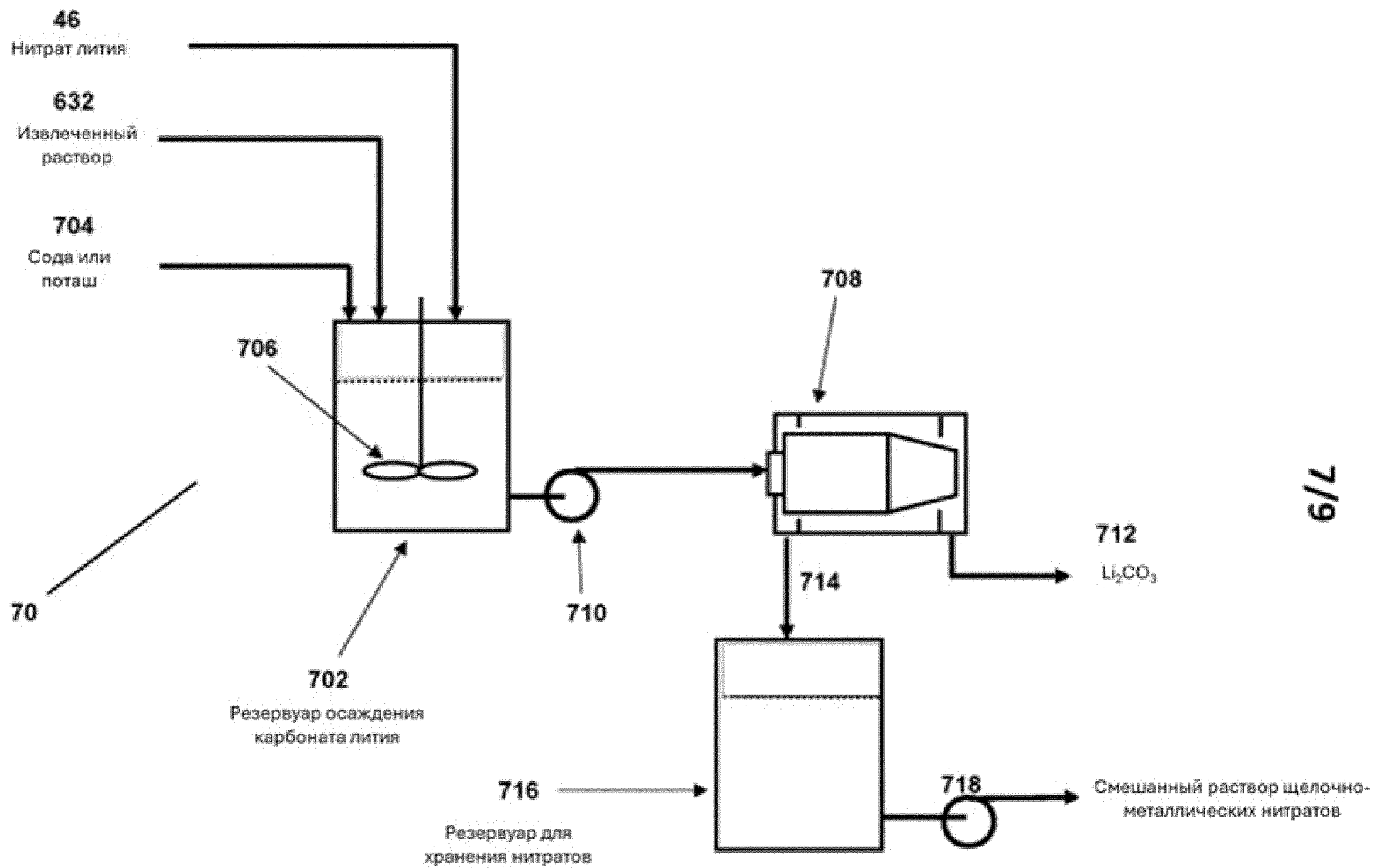
ФИГУРА 5



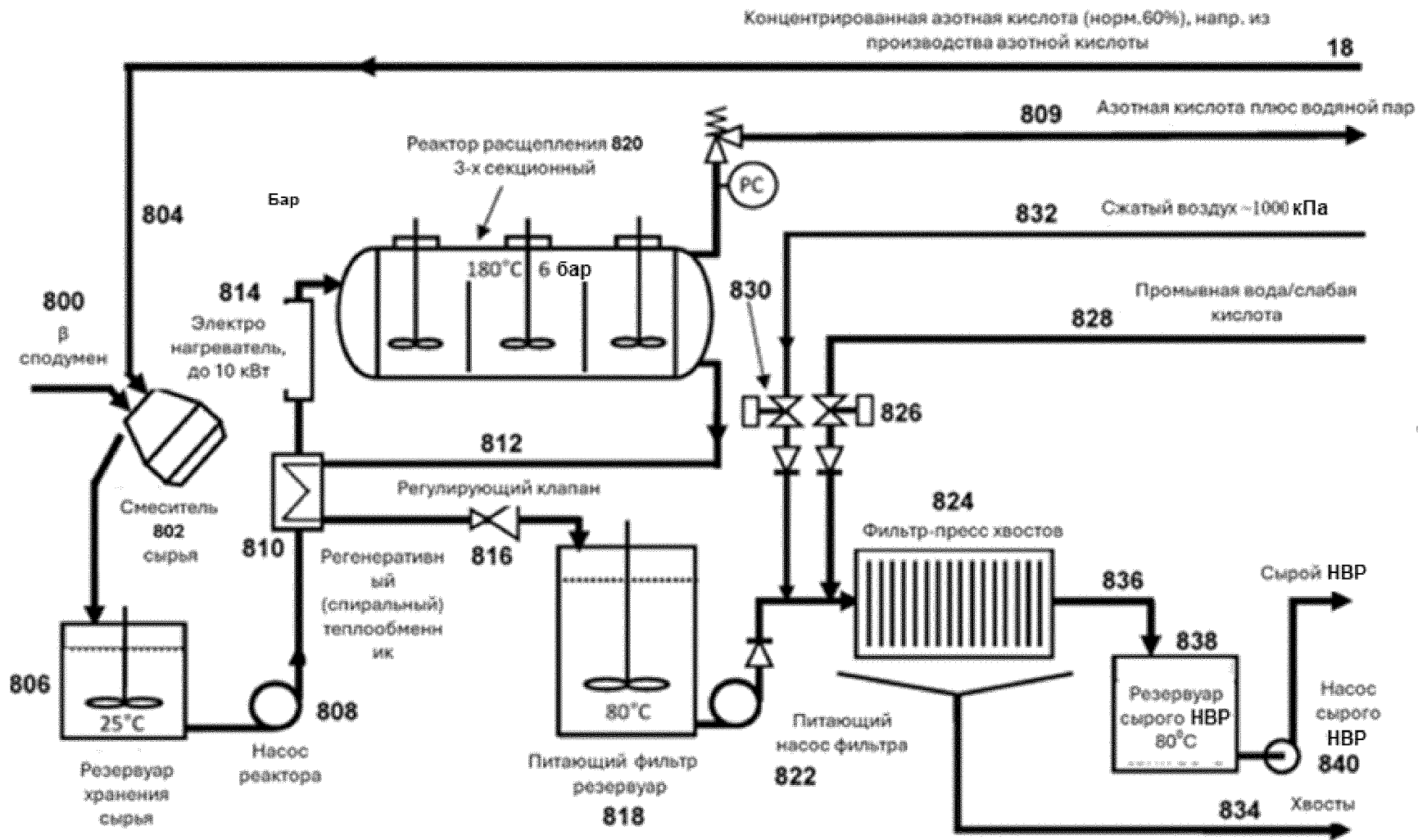
ФИГУРА 6



ФИГУРА 7



ФИГУРА 8



ФИГУРА 9

