

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(10) Номер международной публикации
WO 2020/162796 A2

(43) Дата международной публикации
13 августа 2020 (13.08.2020)

(51) Международная патентная классификация:
C01D 15/02 (2006.01) C25B 1/34 (2006.01)
C01D 15/04 (2006.01)

CHEMICAL PLANT, JOINT-STOCK COMPANY
[RU/RU]; Южный массив, квартал 2, стр. 100 г. Ангарск,
665804, Angarsk city (RU).

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2020/000145

(72) Изобретатели: ДУДИН, Михаил Александрович

(22) Дата международной подачи:
18 марта 2020 (18.03.2020)

(DUDIN, Mikhail Alexandrovitch); квартал 192, д. 1,
кв. 4 Иркутская обл., г. Ангарск, 665824, Irkutskaya
reg., g. Angarsk (RU).

(25) Язык подачи: Русский

ПЕТРОВ, Денис Александрович

(26) Язык публикации: Русский

(PETROV, Denis Alexandrovitch); ул. Ве-
ерная, д. 40, корпус 4, кв. 58 Москва, 119501,
Moscow (RU).

(30) Данные о приоритете:
2019101553 21 января 2019 (21.01.2019) RU

РЯБЦЕВ, Александр Дмитриевич

(71) Заявитель: АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "АН-
ГАРСКИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ
КОМБИНАТ" (ANGARSK ELECTROLYSIS

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGH-PURITY LITHIUM HYDROXIDE MONOHYDRATE

(54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОГИДРАТА ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ
ЧИСТОТЫ

(57) Abstract: The invention relates to the field of chemical processes for producing inorganic compounds, and more particularly to methods for producing high-purity lithium hydroxide monohydrate from materials containing lithium carbonate or lithium chloride. Essence of the invention: a solution of lithium chloride is prepared by dissolving lithium carbonate in hydrochloric acid formed, according to different embodiments, from chlorine gas produced as a result of the electrolysis of a solution of lithium chloride, or by dissolving solid lithium chloride in water. Impurities contained in the materials pass into the resulting solution. To purify said solution of calcium and magnesium impurities, lithium hydroxide formed in the electrolysis process is used, followed by resin-based ion exchange. The purified solution of lithium chloride has high electrical conductivity, making it possible to carry out the process of lithium chloride to lithium hydroxide conversion in an electrolytic cell. Sulphate ions also accumulate in the anolyte, lowering the lifespan of the anodes. To purify the anolyte of said ions, a portion of the anolyte is removed and treated with barium chloride, the resulting barium sulphate is filtered, and the anolyte is returned to the electrolysis process. The concentration of lithium hydroxide in the catholyte is maintained at a level of 40-80 g/l to keep the total cost of the electrolysis process and subsequent evaporation of the LiOH solutions to a minimum.

The LiOH is purified of Na⁺ and K⁺ impurities by recrystallization, a portion of the resulting mother solution is carbonized with carbon dioxide produced in the step of neutralizing lithium carbonate with hydrochloric acid. The lithium carbonate produced is returned to the hydrochloric acid neutralization operation. The proposed methods make it possible to use materials containing lithium carbonate or lithium chloride to produce high-purity lithium hydrochloride monohydrate.

(57) Реферат: Изобретение относится к области химической технологии получения неорганических соединений, а именно к способам получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих карбонат лития или хлорид лития. Сущность изобретения: приготавливают раствор хлорида лития путем растворения карбоната лития в соляной кислоте, образующейся по различным вариантам из газообразного хлора, получаемого в результате электролиза раствора хлорида лития, либо растворением в воде твердого хлорида лития. Содержащиеся в материалах примеси переходят при этом в образующийся раствор. Для очистки раствора от примесей кальция и магния используют гидроксид лития, образующийся в процессе электролиза, а затем ионообменную сорбцию на смоле. Очищенный раствор хлорида лития имеет высокую электрическую проводимость, что позволяет проводить процесс конверсии хлорида лития в гидроксид в электролизере. В анолите также накапливаются сульфат ионы, снижающие ресурс анодов. Для очистки анолита от них часть анолита выводят и обрабатывают хлоридом бария, образующийся сульфат бария отфильтровывают, а анолит возвращают в процесс электролиза. Концентрацию гидроксида лития в католите поддерживают на уровне 40-80 г/л, что обусловлено наименьшими суммарными затратами на процесс электролиза и последующего упаривания растворов LiOH. Очистку LiOH от примесей Na⁺ и K⁺ осуществляют перекристаллизацией, часть образующегося маточного раствора карбонизируют углекислым газом, получаемым на стадии нейтрализации соляной кислотой карбоната лития.



WO 2020/162796 A2

CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) Указанные государства** (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Декларации в соответствии с правилом 4.17:

- касающаяся права заявителя подавать заявку на патент и получать его (правило 4.17 (ii))

Опубликована:

- без отчёта о международном поиске и с повторной публикацией по получении отчёта (правило 48.2(g))
- с информацией о просьбе восстановления прав на приоритет в отношении одного или более чем одного притязания на приоритет (правила 26bis.3 и 48.2(b) (vii))

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОГИДРАТА ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ

Описание изобретения

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

Известен способ получения раствора гидроксида лития из твердых карбонатсодержащих литиевых отходов путем их контакта с водой, отстаивания образующейся пульпы, декантации осветленной жидкой фазы с последующей ее фильтрацией и рециркуляцией полученного литийсодержащего раствора через центральную камеру электродиализатора с получением в катодной камере раствора гидроксида лития, в анодной камере раствора смеси кислот, в центральной камере обессоленной жидкости, возвращаемой на операцию контакта твердых карбонатсодержащих литиевых отходов с водой (RU 2071819, опубл. 20.01.97).

Недостатками данного способа являются низкая концентрация гидроксида лития в получаемом щелочном растворе (не более 25 кг/м^3), низкая производительность процесса вследствие невысокой плотности тока (до 2 А/дм^2), высокие удельные энергозатраты ввиду недостаточной концентрации лития в рециркулирующем растворе из-за низкой растворимости карбоната лития, с одной стороны, и использования трехкамерной электродиализной ячейки, с другой стороны.

Известен способ получения гидроксида лития высокой степени чистоты из природных рассолов, содержащих галогениды (хлориды и бромиды) лития, калия, кальция и магния, включающий сорбцию лития из рассола с получением раствора хлорида лития, его концентрирование и электрохимическую конверсию методом мембранного электролиза с получением раствора гидроксида лития, содержащего LiOH до 14,0 мас.%, кристаллизацию моногидрата гидроксида лития, карбонизацию части раствора LiOH с получением карбоната лития и утилизацию хлора и водорода (RU 2157338, опубл. 10.10.2000). Электрохимической конверсии подвергают смесь раствора хлорида лития с карбонатом лития, причем хлорид лития получают путем пропускания рассола через слой неорганического сорбента с последующим элюированием водой, получением раствора хлорида лития и его очисткой от примесей на катионите, а электролиз проводят в присутствии восстановителя при плотности тока $3\text{-}30 \text{ А/дм}^2$. Отходящий анодный хлор улавливают бромсодержащим рассолом, катодный водород сжигают, а выделяющееся тепло используют для упаривания раствора гидроксида лития. Маточный раствор после

кристаллизации $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ подвергают карбонизации путем прямого контакта с анодным газом с образованием пульпы карбоната лития, направляемой после сгущения на операцию получения смеси карбоната лития с раствором хлорида лития.

Недостатками данного способа являются низкая концентрация растворов хлорида лития, полученных в результате селективной сорбции лития из рассолов на неорганическом сорбенте (элюатов), которые применяют для получения раствора гидроксида лития, необходимость ионообменной очистки всего объема элюата от ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , повышенная токсичность процесса электрохимической конверсии LiCl в LiOH вследствие выделения в качестве побочного продукта газообразного хлора, что требует специальной защиты мембран ввиду их крайне низкой устойчивости в агрессивных средах, содержащих активный хлор, и необходимость использования восстановителя для исключения образования оксихлоридов.

Известен способ получения гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих карбонат лития, или технического карбоната лития, включающий электрохимическую конверсию сульфата лития в гидроксид лития методом мембранного электролиза, упаривание раствора и кристаллизацию моногидрата гидроксида лития, карбонизацию части раствора гидроксида лития (маточника) с получением карбоната лития и использованием его в технологическом процессе, отделение и утилизацию водорода. При этом сульфат лития получают путем прямого контакта материала, содержащего карбонат лития, или технического карбоната лития с кислотой, образующейся в анодной камере, причем концентрацию серной кислоты в анолите поддерживают на уровне $0,6-1,0$ кг-экв/ м^3 , необходимом для воспроизводства раствора сульфата лития с содержанием $3,3-3,6$ кг-экв/ м^3 , при этом часть полученного раствора сульфата лития после очистки от примесей двух- и трехвалентных металлов подвергают фильтрации и возвращают в анодное пространство электролизера, а концентрацию гидроксида лития в католите поддерживают равной $35-45$ кг/ м^3 , кристаллизацию моногидрата гидроксида лития из упаренного раствора проводят при концентрации примесных ионов натрия (калия) $0,35-1,2$ отн.%, которая поддерживается за счет постоянного вывода части маточного раствора, полученные кристаллы моногидрата гидроксида лития подвергают противоточной промывке до содержания натрия (калия) $\leq 0,002$ мас.% (RU 2196735, опубликован 20.01.2003).

Недостатками данного способа являются низкий выход продуктов реакции по току, необходимость использования дорогостоящих платинированных анодов для обеспечения ресурса работы электролизной установки, загрязнение растворов свинцом в случае

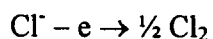
использования свинцовых анодов, а также отсутствие сведений по ресурсу работы ионообменных мембран в средах, содержащих серную кислоту.

По технической сущности и достигаемому результату этот способ является наиболее близким к заявляемому техническому решению и выбран в качестве прототипа.

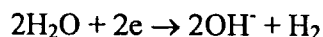
Сущность изобретения

Технический результат достигается тем, что приготовление раствора хлорида лития осуществляют путем растворения материалов, содержащих хлорид лития, в воде или материалов, содержащих карбонат лития, в соляной кислоте, получаемой из выделяющегося при электролизе хлора по одному из рассматриваемых вариантов.

В электролизере анод и катод разделены непроницаемой для жидкости и газа катионообменной мембраной соответственно на анодное и катодное пространство. В анодное пространство подают раствор хлорида лития, при этом на аноде протекает реакция электрохимического окисления Cl^- с образованием газообразного хлора по реакции:

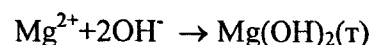
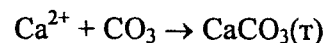


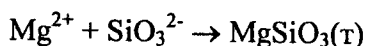
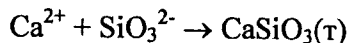
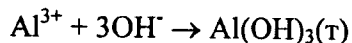
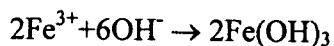
В катодное пространство подают разбавленный раствор гидроксида лития, при этом на катоде происходит реакция электрохимического восстановления воды с образованием газообразного водорода и иона OH^- по реакции:



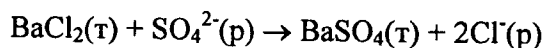
Катионообменная мембрана обеспечивает беспрепятственный перенос катионов из анодного пространства в катодное под действием электрического поля, она же исключает перенос ионов Cl^- из анодного пространства в катодное и ионов OH^- из катодного пространства в анодное. Из анодного пространства отводится газообразный хлор и разбавленный раствор хлорида лития (анолит), а из катодного – водород и концентрированный раствор гидроксида лития, не содержащий анионов.

Такие ионы, как Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{3+} , присутствующие в техническом карбонате или хлориде, растворяясь переходят в раствор хлорида лития и, попадая на операцию электрохимической конверсии хлорида лития в гидроксид, могут нарушать ход самого процесса, осаждаясь на мембране или катоде. Поэтому содержание их в анолите должно лимитироваться значениями, при которых их присутствие не будет сказываться на ходе процесса и качестве продукта. Для этого раствор хлорида лития подвергают очистке от ионов кальция, магния и железа карбонатно-щелочным методом по реакциям:





Для устранения негативного влияния на срок службы анодов ионов SO_4^{2-} , накапливающихся в процессе электролиза в анолите, анолит по мере их накопления подвергают очистке с помощью BaCl_2 . Для этого часть анолита выводят из цикла и осаждают в виде BaSO_4 согласно уравнению:

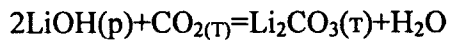


Образующиеся осадки отделяют фильтрованием. Для удаления остаточных ионов примесей фильтрат пропускают через колонку с ионообменной смолой с хелатными группами иминодиуксунной кислоты, находящимися в литиевой форме. Осуществление очистки анолита от указанных примесей позволяет получать конечный продукт высокой степени чистоты и увеличить срок эксплуатации электродов и мембран электролизера.

Технический результат достигается также тем, что в раствор хлорида лития, направляемый в катодную камеру электролизёра, добавляют соляную кислоту для поддержания уровня $\text{pH}=1-5$ для исключения образования в анодной камере оксихлоридов, негативно влияющих на процесс электролиза и срок службы электродов и мембран.

Технический результат достигается также тем, что раствор гидроксида лития, получаемый при электролизе, упаривают до содержания 150-200 г/л, затем раствор охлаждают до 30-40°C. Полученные кристаллы $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ отделяют центрифугированием, а маточный раствор возвращают на упаривание, обеспечивая при этом условия для кристаллизации моногидрата гидроксида лития требуемой чистоты. Это достигается путем вывода части маточного раствора, содержащего ионы Na^+ и K^+ , что позволяет избежать их накопления и поддерживать концентрацию указанных ионов в растворе LiOH , подаваемом на упаривание, на уровне 0,35-1,20 отн.%, тем самым обеспечить содержание примеси натрия в кристаллах моногидрата гидроксида лития менее 0,06 мас.%. Затем кристаллы моногидрата гидроксида лития подвергают противоточной промывке, в результате которой содержание указанных примесей в кристаллах снижается до 0,002 мас.%.

Технический результат достигается также тем, что углекислый газ со стадии нейтрализации серной кислоты используют для утилизации лития из щелочных маточных растворов в виде карбоната по реакции:



Полученная пульпа карбоната лития фильтруется, твердая фаза карбоната лития отделяется и после промывки подается на операцию получения раствора хлорида лития, а фаза раствора, содержащая карбонаты и гидроксиды щелочных металлов, выводится из технологического цикла.

Технический результат достигается так же тем, что хлор, образующийся в процессе электролиза, используют для получения соляной кислоты, расходуемой в технологическом процессе на стадиях растворения карбоната лития и корректировки pH раствора хлорида лития, направляемого на электролиз. Конверсию хлора в соляную кислоту осуществляют двумя вариантами.

Первый вариант включает разбавление анодного газа воздухом в 10-100 раз, двухступенчатую абсорбцию хлора раствором карбамида аммония. Получаемый раствор соляной кислоты очищают от хлора в две стадии, первая включает отдувку хлора воздухом, вторая добавление в раствор гидразина для удаления следовых количеств активного хлора. Для санитарной очистки отходящих газов используют суспензию карбамида аммония и карбоната лития, получаемый раствор хлорида лития присоединяют к направляемому на электролиз, что исключает существенные потери хлор-иона из технологической схемы.

Второй способ включает осушку анодного и катодного газов. Далее полученные хлор и водород вступают во взаимодействие друг с другом в аппарате колонного типа, а образующаяся соляная кислота охлаждается и далее поглощается водой с получением 30-36 % раствора соляной кислоты. Полученный таким образом раствор соляной кислоты используется для приготовления раствора хлорида лития путем нейтрализации соляной кислоты карбонатом лития.

Сведения, подтверждающие возможность реализации изобретения.

Технология получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих карбонат лития или хлорид лития, включает следующие операции:

- перевод карбоната лития или хлорида лития в раствор хлорида лития;
- очистку раствора хлорида лития от сульфат-иона;
- очистку раствора хлорида лития от примесей Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} карбонатно-щелочным методом;
- получение конверсионных растворов щелочи (католита) методом мембранного электролиза;

- получение кристаллов моногидрата гидроксида лития из конверсионной щелочи упариванием и кристаллизацией, отделение твердой фазы моногидрата гидроксида лития от маточного раствора центрифугированием;
- противоточная промывка обессоленной водой отжатого моногидрата гидроксида лития от остатков маточного раствора с возвратом промывных вод на упаривание;
- карбонизация щелочных маточных растворов с получением пульпы карбоната лития, отделение твердой фазы фильтрованием, противоточная промывка конденсатом и возврат карбоната лития в технологический процесс.

Технологическая цепочка имеет следующий порядок операций. Раствор хлорида лития, полученный путем нейтрализации соляной кислоты карбонатом лития либо растворением хлорида лития, подается на операцию электрохимической конверсии хлорида лития в гидроксид лития. Образующийся в анодной камере электролизера хлор и в катодной камере водород используются для получения соляной кислоты путем прямого контакта хлора и водорода. При этом получаемая соляная кислота используется для получения раствора хлорида лития путем взаимодействия с карбонатом лития либо используется в качестве товарного продукта. При этом происходит постоянная очистка анолита от примесей Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , перешедших в раствор. Очистка осуществляется карбонатно-щелочным методом путем вывода части хлоридного раствора, подщелачивания концентрированным раствором LiOH , фильтрации с целью отделения осадка (CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) и с последующим возвращением очищенного раствора хлорида лития в анодное пространство электролизера. Вывод газообразных продуктов из катодной (водород) и анодной (хлор) камер осуществляется через газоотделители. Образующийся в конверсионной установке раствор щелочи, концентрация которого поддерживается путем подачи воды, частично выводится из процесса и направляется на стадию упаривания. После упаривания, охлаждения упаренного раствора и кристаллизации пульпа моногидрата гидроксида лития центрифугируется, полученные кристаллы направляются на промывку, а маточный раствор возвращается на упаривание, при этом часть маточного раствора выводится из процесса и поступает на стадию карбонизации для утилизации лития в виде карбоната лития. Образующаяся на стадии промывки кристаллов моногидрата гидроксида лития промывная вода, представляющая собой высококонцентрированный раствор гидроксида лития, возвращается на операцию упаривания, и частично используется на операции

очистки анолита. Отмытые кристаллы после обезвоживания и сушки представляют собой товарный продукт.

Образующийся в результате карбонизации маточного раствора гидроксида лития карбонат лития отмывается от остатков щелочного маточного раствора и возвращается в технологический цикл. Промывная вода после промывки карбоната лития возвращается на стадию карбонизации, а щелочные маточные растворы, содержащие некоторые количества Li^+ , Na^+ , K^+ , выводятся в виде отходов или используются для нужд производства.

Разработанная технологическая цепочка отличается комплексным подходом в решении проблемы использования в качестве литиевого сырья материалов, содержащих карбонат лития или хлорид лития, и позволяет получать моногидрат гидроксида лития высокой чистоты при использовании минимального количества реагентов, а также исключает образование отходов, в том числе вредных.

Ниже приводятся конкретные примеры, подтверждающие реализацию способа.

Пример 1. Конверсию раствора хлорида лития в гидроксид проводили на лабораторной установке.

Основной частью установки является мембранный электролизёр, выполненный в виде аппарата фильтр-прессного типа, включающий перфорированные электроды выносного типа – катод из нержавеющей стали и титановый анод, выполненный из титана с активным оксидно-рутениевым покрытием (ОРТА) и оксидно-рутений-иридиевым покрытием (ОРТА-И).

Межэлектродное пространство электролизера разделено катионообменной мембраной, образуя, таким образом, анодную и катодную ячейки. В свою очередь, выносные перфорированные электроды делят электродные ячейки на приэлектродную и заэлектродную камеры, соответственно – катодные и анодные. Толщину приэлектродных камер изменяли в диапазоне 1-10 мм. Толщина заэлектродных камер регулировалась путём изменения количества межэлектродных прокладок-рамок, образующих эти камеры в диапазоне от 1 до 10 мм. Рабочая площадь мембраны и электродов была одинакова и составляла 0,8 дм. кв. Установка работала в отборно-циркуляционном режиме. Для обеспечения циркуляции анолита и католита из циркуляционных ёмкостей и с помощью перистальтического насоса прокачивали рабочие растворы по индивидуальным трактам через ячейки электролизёра. Концентрацию гидроксида лития в католите поддерживали путём дозирования насосом дозатором необходимого количества воды из расходной ёмкости в циркуляционную ёмкость с раствором конверсионной щёлочи с

одновременным отбором готового продукта в ёмкость. Восполнение литийсодержащего материала в анолите и обеспечения заданной его кислотности осуществляли путём подачи насосом дозатором из расходной ёмкости раствора сульфата лития с одновременным отбором части отработанного кислого анолита.

Электропитание электролизёра осуществляли от стабилизированного источника постоянного тока, снабженного ручками управления величиной напряжения и тока, а также приборами для их контроля.

Контроль над ходом процесса осуществляли путём измерения концентраций соответствующих веществ и объёмов рабочих растворов в ёмкостях.

Исследование электрохимической конверсии хлорида лития в гидроксид проводили в гальваностатическом режиме. Плотность тока изменяли от $1,5 \text{ А/дм}^2$ до 4 А/дм^2 , концентрацию анолита (хлорида лития) – от 50 до 400 г/л, концентрацию конверсионной щелочи – от 25 г/л до 100 г/л, рН анолита 1-3, объемную скорость циркуляции варьировали от 0,08...0,16 л/мин. В ходе экспериментов определяли основные показатели процесса электролиза (выход по току щелочи, выход по току хлора, перенос воды, напряжение на электролизере, затраты электроэнергии на единицу получаемого продукта) и влияние на них режимных параметров электролиза (плотность тока, концентрации анолита и получаемой щелочи, рН анолита, температура, скорость циркуляции), а также оценивали их влияние на качество получаемой щелочи и стойкость конструкционных материалов. Кроме того, определяли влияние состава примесей в анолите на качественный состав конверсионной щёлочи.

Анализ полученных данных в ходе лабораторных экспериментов позволяет сделать однозначный вывод, что такие показатели процесса электролиза как вход по току щелочи и перенос воды из анодной камеры в катодную не зависят от плотности тока и температуры. Данные показывают, что с увеличением плотности тока несколько снижается выход по току хлора, что может негативно сказаться на ресурсе и сроке службы анода. Это связано с низкой концентрацией LiCl в анолите. При плотности тока более 2 кА/м^2 содержание LiCl в анолите должно быть на уровне 50-300 г/л для исключения концентрационной поляризации по ионам хлора на аноде. Анализ зависимостей изменения напряжения от температуры показывает, что увеличение температуры процесса существенно повышает эффективность за счет снижения напряжения электролиза и соответственно снижаются энергозатраты на электролиз. Данные показывают, что выход по току щелочи зависит от концентрации LiCl в анолите. В частности, при использовании высококонцентрированных

растворов хлорида лития при электролизе (более 350 г/л) существенно снижается выход по току. Осуществление электролиза на низкоконцентрированных растворах хлорида лития (менее 50 г/л) при плотности тока 17,5 А/дм² снижает выход по току хлора до 80% и существенно возрастает напряжение электролиза. Этот факт объясняется тем, что при понижении концентрации LiCl в анолите возрастает удельная электрическая проводимость раствора и увеличивается омические потери в анодной камере.

Пример 2. Раствор гидроксида лития, полученный в примере 1 и имеющий концентрацию LiOH ~ 40 г/л, подвергали упариванию до получения пульпы с содержанием LiOH ~ 200 г/л. Расчет суммарной стоимости процессов конверсии и упаривания для получения LiOH•H₂O показывает, что концентрация LiOH в растворе для упаривания 30-50 г/л является оптимальной. Содержание примесей Na⁺ и K⁺ определяли в растворах до упаривания и затем в образцах LiOH•H₂O, выделенных из соответствующих растворов. Анализ полученных данных показывает, что при повышении концентрации Na⁺ в растворе от 0,35 до 2,97 отн.% увеличивается его содержание в кристаллах LiOH•H₂O от 0,008 до 0,145 мас.%.

Пример 3. Образцы моногидрата гидроксида лития, полученные в опыте 3, подвергались трехстадийной промывке. В качестве промывочной жидкости использовали насыщенный раствор LiOH марки х.ч. в дистиллированной воде, отношение V_{тв} : V_ж = 1:1 на каждой ступени промывки. Образцы 1-4, содержащие до 0,06 мас.% Na, оказалось возможным отмыть до содержания натрия в образце до 0,0024%, т.е. получить продукт товарного качества. При увеличении содержания Na в образце выше 0,06 мас.%, в частности до 0,092 мас.%, остаточное содержание Na в отмытом образце резко увеличивается и составляет 0,0103 мас.%, что не соответствует требуемому качеству.

Из примеров 2, 3 следует, что содержание Na в отмываемых кристаллах LiOH•H₂O не должно превышать 0,06 мас.%, что обеспечивается при поддержании концентрации Na⁺ в упариваемом растворе не выше 1,2 отн.%. После трехступенчатой промывки таких кристаллов получен товарный LiOH•H₂O, содержащий Na⁺ (K⁺) на уровне 0,002 мас.%.

Таким образом, способ позволяет использовать материалы, содержащие карбонат лития или хлорид лития, для получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты.

Промышленная применимость.

Предлагаемый способ позволяет вовлечь в производство технический карбонат или хлорид лития, а также отходы, содержащие карбонат лития или рассолы, содержащие хлорид лития, для получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты. В настоящее время в Россию поступают дешевые карбонат и хлорид лития, полученные переработкой литийсодержащих рассолов. Карбонат или хлорид лития, который содержит примеси одновалентных и многовалентных металлов, может быть переработан в высокочистый гидроксид лития предлагаемым способом. Поскольку производство гидроксида лития из твердого алюмосиликатного сырья в настоящее время в России не функционирует, предлагаемый способ является весьма перспективным и может обеспечить страну ценным стратегическим продуктом.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОГИДРАТА ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ

Формула изобретения

1. Способ получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих карбонат лития либо хлорид лития, включающий приготовление раствора хлорида лития, очистку раствора хлорида лития от примесей кальция и магния, электрохимическую конверсию раствора хлорида лития в раствор гидроксида лития мембранным электролизом, упаривание раствора гидроксида лития и кристаллизацию моногидрата гидроксида лития, карбонизацию части раствора гидроксида лития (маточника) с получением карбоната лития и использованием его в технологическом процессе, улавливание и утилизацию анодного хлора, отличающийся тем, что раствор хлорида лития перед подачей на операцию электрохимической конверсии хлорида лития мембранным электролизом сначала очищают от сульфат-иона путем взаимодействия раствора хлорида лития с хлоридом бария и отделением образующейся твердой фазы от раствора хлорида лития фильтрацией, затем раствор хлорида лития очищают от кальция и магния переводом их в нерастворимые соединения с использованием в качестве реагента раствора гидроксида лития концентрацией 2,0-6,0 моль/л и отделением образующейся твердой фазы от раствора хлорида лития фильтрацией, затем раствор хлорида лития глубоко очищают от остаточного количества кальция и магния на ионообменной хелатообразующей смоле, содержащей группы иминодиуксунной кислоты, с последующей двухстадийной регенерацией отработанной смолы вначале обработкой раствором соляной кислоты концентрацией 1,0-4,0 моль/л, затем обработкой раствором гидроксида лития концентрацией 1,0-3,0 моль/л, мембранный электролиз проводят при плотности тока 2-5 кА/м², анолит, циркулирующий в анодном контуре мембранной электролизной установки, подкисляют соляной кислотой до значений рН=1-3, концентрацию хлорида лития в анолите поддерживают на уровне 50-300 г/л, концентрацию гидроксида лития в получаемом на операции электрохимической конверсии растворе поддерживают в пределах 40-80 г/л.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что приготовление раствора хлорида лития осуществляют путем прямого контакта материала, содержащего карбонат лития с соляной кислотой, получаемой путем улавливания хлора, образуемого на аноде в процессе электрохимической конверсии хлорида лития мембранным электролизом, раствором карбамида аммония.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что приготовление раствора хлорида лития осуществляют путем прямого контакта материала, содержащего карбонат лития, с соляной кислотой, получаемой путем прямого взаимодействия водорода и хлора, образуемых в процессе электрохимической конверсии хлорида лития мембранным электролизом.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что приготовление раствора хлорида лития осуществляют путем прямого контакта материала, содержащего карбонат лития, с соляной кислотой, при этом хлор, образуемый на аноде в процессе электрохимической конверсии хлорида лития мембранным электролизом, улавливают гидроксидом натрия с получением раствора гипохлорита натрия.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве ионообменной хелатообразующей смолы, содержащей группы иминодиуксунной кислоты, используют смолу Lewatit TP-208.