



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **127058** (13) **C2**
(51) МПК (2023.01)**C01D 15/00****B01D 15/08** (2006.01)**B01D 61/14** (2006.01)**B01J 20/282** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(21)** Номер заявки: **а 2020 04681****(22)** Дата подання заявки: **20.12.2018****(24)** Дата, з якої є чинними
права інтелектуальної
власності: **30.03.2023****(31)** Номер попередньої
заявки відповідно до
Паризької конвенції: **62/610,575,
16/224,463****(32)** Дата подання
попередньої заявки
відповідно до
Паризької конвенції: **27.12.2017,
18.12.2018****(33)** Код держави-учасниці
Паризької конвенції, **US,**
до якої подано
попередню заявку: **US****(41)** Публікація відомостей
про заявку: **25.11.2020, Бюл.№ 22****(46)** Публікація відомостей
про державну
реєстрацію: **29.03.2023, Бюл.№ 13****(86)** Номер та дата
подання міжнародної
заявки, поданої
відповідно до
Договору РСТ **PCT/CA2018/000240,
20.12.2018****(72)** Винахідник(и):**Браун Крейг Джонстон (CA)****(73)** Володілець (володільці):**СТАНДАРТ ЛІТІУМ ЛТД.,**Suite 110, 375 Water Street Vancouver, British
Columbia V6B 5C6, Canada (CA)**(74)** Представник:**Бочаров Максим Анатолійович, реєстр.
№367****(56)** Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:Lithium recovery from salt lake brine by
H₂TiO₃ / R. Chitrakar, Y. Makita, K. Ooi et al. //
Dalton Transactions. – 2014 – № 43. – P.
8933–8939Lithium recovery with LiTi₂O₄ ion-sieves / C.–
W. Chen, P.–A. Chen, C.–J. Wei et al. //
Marine pollution bulletin. – 2017. – №124(2). –
P. 1106–1110Adsorptive Li⁺ mining from liquid resources by
H₂TiO₃: Equilibrium, kinetics,
thermodynamics, and mechanisms / Ch.P.
Lawagon, G.M. Nicola, J. Mun et al. // Journal
of industrial and engineering chemistry. –
2016. – Vol. 35. – P. 347–356
WO 2017020090 A1, 09.02.2017
US 20170298475 A1, 19.10.2017**(54) ПРОЦЕС ДЛЯ ДОБУВАННЯ ЛІТІУ З РОЗСОЛУ****(57)** Реферат:

Спосіб добування іонів літію із розсолу, який містить літій, включає контактування розсолу, який містить літій, з літій-іонним ситом (яке включає оксид титану або ніобію) в першому реакторі змішування для формування комплексу іонів літію з літій-іонним ситом і декомплексування іонів літію з літій-іонного сита у другому реакторі змішування для формування літій-іонного сита і кислого елюату солі літію.

UA 127058 C2

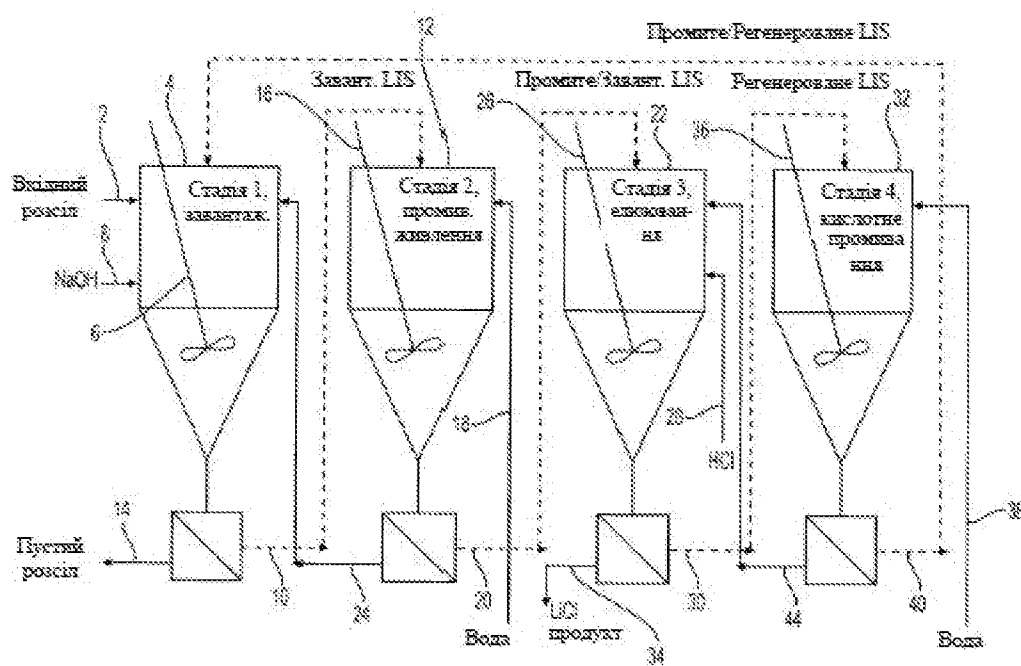


Fig. 1

Дана заявка запитує пріоритет американської попередньої патентної заявки № 62/610575, поданої 27 грудня 2017 р., повний зміст якої включений в цей документ за допомогою посилання.

РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

5 1. ГАЛУЗЬ ТЕХНІКИ, ДО ЯКОЇ НАЛЕЖИТЬ ВІНАХІД

Даний винахід загалом стосується способів для добування іонів із розсолу, і більш конкретно – способів для добування із розсолу іонів літію.

2. ОПИС ПОПЕРЕДНЬОГО РІВНЯ ТЕХНІКИ

10 Внаслідок нещодавнього інтересу до використання іонно-літієвих батарей для електромобілів і стаціонарних накопичувачів електроенергії, зв'язаних із системами отримання відновлюваної енергії, зокрема від вітрових, сонячних і приливних джерел, попит на літій значно виріс, і може незабаром перевищити пропозицію. Потенційно існує великий запас літію в різних джерелах, таких як морська вода, розсоли, геотермальні рідини і континентальні солоні озера.

15 Терміни, що використовуються в цьому документі, "розсіл" і "розсоли" стосуються цих різних розчинів, які містять літій. Досі, однак, було небагато життєздатних способів добування літію з цих джерел без екстенсивної концентрації випаровуванням, оскільки концентрації літію в цих ресурсах звичайно є дуже низькими. На доповнення до цього, набагато більш висока концентрація іонів інших металів, таких як натрій, калій, кальцій і магній, перешкоджає добуванню літію.

20 Іонний обмін є відомою технологією для добування низьких концентрацій іонів металів із водних розчинів. Однак звичайні іонообмінні смоли, такі як сильнокислотні катіонообмінні смоли з функціональними групами сульфокислоти і хелатуючі смоли з імінодіацетатними групами, мають більш високу перевагу для багатовалентних іонів, таких як кальцій і магній, які можуть бути присутніми в розчині. Хоча селективність для літію порівняно з іншими одновалентними іонами, такими як натрій і калій, може бути аналогічною, присутність цих конкуруючих одновалентних іонів, які звичайно існують у великому надлишку в розсолах, робить добування літію неможливим.

Неорганічні іонообмінні середовища, такі як іонні сита на основі марганцю, титану або інших оксидів, були ідентифіковані як потенційно корисні для добування літію з розсолів, в яких існують високі концентрації конкуруючих іонів, таких як кальцій, магній, натрій і калій. Ці матеріали можна назвати літій-іонними ситами (LIS). LIS виявляють високу перевагу до літію, 30 тому що обмінні майданчики LIS є такими вузькими, що іони Na^+ (0,102 нм), K^+ (0,138 нм) і Ca^{2+} (0,100 нм), які мають радіуси більше, ніж у Li^+ (0,074 нм), не можуть увійти в ці обмінні майданчики. Хоча радіус іона Mg^{2+} (0,072 нм) подібний радіусу Li^+ , потрібна велика кількість енергії для дегідратації іонів магнію, щоб дозволити їм входити в обмінні майданчики, так що селективність перед Mg^{2+} зберігається.

Однак LIS мають низьку недоліків. По-перше, вони є слабо кислотними за природою, і в результаті мають зменшену сміність на більш низьких рівнях pH. Подруге, вони є нестійкими в 40 кислих розчинах, оскільки деякі з компонентів розчиняються у кислоті. У міру розкладання вони втрачають здатність поглинати літій, тому їх доводиться часто замінювати. Заміна LIS призводить до значних витрат. Крім того, видалення і заміна LIS, що розклалися, коли воно встановлено в звичайній колоні, є важкими і тривалими. Нарешті, LIS синтезуються у вигляді тонких порошків і, отже, через високий перепад тиску не може використовуватися в нерухомих шарах, як це робиться зі звичайними іонообмінними смолами. Був зроблений ряд спроб 45 поліпшити цю форму шляхом, наприклад, грануляції, спінування, мембран, волокон і намагнічування. Однак, коли ці порошки агломеруються в більш великі конфігурації, кінетика серйозно порушується внаслідок закупорювання пор і активних обмінних майданчиків зв'язувальними речовинами, і, як правило, більш низького відношення площі поверхні до об'єму/маси при більш великих розмірах частинок.

50 Таким чином, все ще існує потреба в удосконаленні способу добування літію з розсолу із використанням літій-іонних сит, які долають вказані вище недоліки.

СУТЬ ВІНАХОДУ

У одному аспекті даний винахід пропонує процес для добування іонів літію з розсолу, який містить літій, шляхом контактування розсолу, який містить літій, з літій-іонним ситом в першому 55 реакторі змішування для формування комплексу іонів літію з літій-іонним ситом і декомплексування іонів літію з літій-іонного сита у другому реакторі змішування для формування літій-іонного сита і кислого елюату солі літію.

У одному варіанті здійснення процес для добування іонів літію з розсолу, який містить літій, включає контактування розсолу, який містить літій, з літій-іонним ситом у першому реакторі 60 змішування для формування комплексу іонів літію з літій-іонним ситом. Потім процес включає

стадію декомплексування іонів літію з літій-іонного сита у другому реакторі змішування для формування розчину кислого елюату солі літію, відділеного від літій-іонного сита. Літій-іонне сито може містити оксид титану або ніобію (наприклад, метатитанову кислоту або ніобат літію).

Декомплексування може бути виконано за допомогою елюювання з використанням кислоти.

5 Концентрація кислоти може підтримуватися на постійному рівні за допомогою додавання згаданої кислоти. Концентрація кислоти може становити 0,1-0,5 М або приблизно 0,2-0,4 М, або приблизно 0,2 М.

10 Концентрація кислоти може підтримуватися на постійному рівні шляхом вимірювання електропровідності розчину. Середній час контакту комплексу іонів літію з літій-іонним ситом і кислотою може становити менше ніж 1 годину.

Кислота може бути соляною кислотою або сірчаною кислотою.

15 Значення рН першого реактора може підтримуватися на постійному рівні за допомогою додавання лугу. Значення рН може підтримуватися на постійному рівні більше ніж 4 і менше ніж 9, або більше ніж 6 і менше ніж 8. Луг може бути гідроксидом натрію (NaOH), гідроксидом амонію, гідроксидом калію, карбонатом натрію, гідроксидом магнію або гідроксидом кальцію.

20 Більше ніж 90 % літій-іонних сит можуть мати середній діаметр частинок менше ніж 40 мкм, і більше ніж 90 % літій-іонних сит можуть мати середній діаметр частинок більше ніж 0,4 мкм. Більше ніж 90 об. % частинок літій-іонного сита можуть бути менше ніж 100 мкм в діаметрі і більше ніж 0,5 мкм в діаметрі. Більше ніж 90 об. % частинок літій-іонного сита можуть бути більше ніж 0,5 мкм в діаметрі. Процес може додатково включати стадію видалення літій-іонних сит, що мають середній діаметр частинок менше ніж 1 мкм, перед контактом розсолу, який містить літій, з літій-іонним ситом.

25 Процес може додатково включати стадії відділення комплексу іонів літію з літій-іонним ситом від розсолу за допомогою пристрою розділення тверде/рідина і контактування комплексу іонів літію з літій-іонним ситом з водою перед декомплексуванням у другому реакторі. Процес може також додатково включати стадії виділення літій-іонного сита з розчину елюату кислої літієвої солі за допомогою пристрою розділення тверде/рідина; контактування літій-іонного сита з водою після декомплексування у другому реакторі для отримання регеноерованого літій-іонного сита і промивання водою в розбавленій кислоті; і додавання регеноерованого літій-іонного сита в перший реактор. Цей процес може додатково включати стадію зневоднення комплексу іонів літію з літій-іонним ситом до вмісту вологи менше ніж 90 мас. % перед декомплексуванням іонів літію з літій-іонного сита у другому реакторі. Цей процес може також додатково включати стадію зневоднення регеноерованого літій-іонного сита перед додаванням в перший реактор. Стадія контактування літій-іонного сита з водою може включати контактування літій-іонного сита з достатньою кількістю води так, щоб більше ніж 50 % іонів літію, декомплексованих з літій-іонного сита, вимивалося з літій-іонного сита перед додаванням регеноерованого літій-іонного сита в перший реактор. Стадія контактування літій-іонного сита з водою може також включати контактування літій-іонного сита з водою більш ніж на одній протитечійній стадії так, щоб більше ніж 50 % іонів літію, декомплексованих з літій-іонного сита, вимивалося з літій-іонного сита перед додаванням регеноерованого літій-іонного сита в перший реактор. Процес може також додатково включати стадію додавання промивальної води з розбавленою кислотою і додаткової концентрованої кислоти у другий реактор.

40 Перший реактор може містити мембрани мікрофільтрації або ультрафільтрації. Повітря або інший газ може використовуватися для перемішування вмісту першого реактора. Швидкість потоку через мембрану ультрафільтрації або мембрану мікрофільтрації може становити більше ніж 30 л/м²/годину при трансмембранних тисках менше ніж 30 кПа.

Концентрація літій-іонного сита може становити більше ніж 50 г/л або більше ніж 100 г/л.

50 Додаткова галузь застосовності даного винаходу стане очевидною з детального опису, який слідує далі. Однак потрібно розуміти, що детальний опис і конкретні приклади, які вказують переважні варіанти здійснення даного винаходу, наведені тільки для ілюстрації, оскільки різні зміни і модифікації в межах духу і галузі охоплення даного винаходу стануть очевидними для фахівців в даній галузі техніки з цього детального опису.

КОРОТКИЙ ОПИС КРЕСЛЕНЬ

55 Даний винахід стане більш зрозумілим з детального опису, який слідує далі, і супровідних креслень, які даються тільки для ілюстрації, і таким чином не є такими, що обмежують даний винахід. На цих кресленнях однакові посилальні цифри використовуються для позначення однакових особливостей на різних виглядах.

Фіг. 1 схематично зображає зразкову систему добування літію для даного процесу.

60 Фіг. 2 являє собою графік, який показує кількість поглинання іонів металів залежно від значення рН.

Фіг. 3 являє собою графік, який показує кількість елюйованого літію і екстрагованого титану залежно від концентрації соляної кислоти.

Фіг. 4 являє собою графік, який показує зразковий розподіл розміру частинок LIS зразка літій-іонного сита метатитанової кислоти, взятого після кількох годин повітряного перемішування в густій суспензії.

Фіг. 5 схематично зображає альтернативну систему добування літію для даного процесу.

Фіг. 6 являє собою графік концентрації літію залежно від часу для зразкового випробування екстракції.

ДЕТАЛЬНИЙ ОПИС ВИНАХОДУ

Внаслідок обговорених вище недоліків літій-іонне сито досі не було широко застосоване до добування літію з розсолу в промислових масштабах.

Даний винахід долає ці недоліки, роблячи використання літій-іонного сита для селективного добування літію з розсолу більше, ніж комерційно здійсненним.

Середній діаметр частинок звичайних іонообмінних смол звичайно становить приблизно 400-1250 мкм. Процес іонного обміну RECOFLO® з коротким шаром використовує те, що звичайно вважається найтоншими частинками, які використовуються у великомасштабних промислових додатках. Ці частинки звичайно мають середній діаметр 100-200 мкм.

Для порівняння, літій-іонні сита, що використовуються в даному винаході, переважно мають порошкову форму. Середній розмір частинок порошку не обов'язково повинен бути обмежений. Однак середній розмір частинок переважно становить менше ніж приблизно 100 мкм, більш переважно 10-100 мкм, ще більш переважно 20-100 мкм, і найбільш переважно 20-95 мкм. Наприклад, більше ніж 90 об. % частинок літій-іонного сита можуть мати діаметр менше ніж 100 мкм і більше ніж 0,5 мкм. У тих же самих або інших варіантах здійснення більше ніж 90 об. % частинок літій-іонного сита можуть мати діаметр більше ніж 0,5 мкм. Оскільки ці матеріали синтезуються як порошки, вдається уникнути витрат на агломерацію. Крім того, більш висока площа поверхні, що забезпечується таким порошком, значно поліпшує кінетику процесу іонного обміну.

Різні літій-іонні сита є потенційно корисними для добування літію. Зразкові LIS включають, не обмежуючись цим, оксиди марганцю і титану. Зокрема, зразкові LIS можуть включати оксид титану, переважно метатитанову кислоту (MTA). Однак даний винахід в однаковій мірі застосовний до інших типів літій-іонних сит, таких як оксид марганцю і ніобат літію (тобто ніобієва кислота). Літій-іонне сито на доповнення до оксиду титану, ніобію або марганцю може також містити легуючі добавки. Однак літій-іонне сито переважно повинно складатися з оксиду титану, ніобію або марганцю.

У одному варіанті здійснення даного винаходу порошкове літій-іонне сито може контактувати з розсолом, який містить літій, в реакторі змішування (STR або реактор). Наприклад, реактор може бути резервуаром, який містить рідину, що обробляється, разом з літій-іонним ситом. Літій-іонне сито може підтримуватися у завислому (суспендованому) стані мішалкою або псевдозрідженням спрямованим вгору потоком рідини або пухирців газу, який забезпечує щільний контакт між літій-іонним ситом і розсолом. Значення pH розсолу в реакторі може підтримуватися на постійному рівні за допомогою додавання лугу, такого як гідроксид натрію (NaOH), гідроксид амонію, гідроксид калію, карбонат натрію, гідроксид магнію і гідроксид кальцію. Наприклад, значення pH розсолу в реакторі може підтримуватися на рівні, більшому ніж 5 і меншому ніж 9.

Після того як іонообмінна реакція завершена, збіднений літієм (тобто пустий) розсіл може бути відділений від літій-іонного сита і видалений з реактора різними способами. Наприклад, густа суспензія розсілу/літій-іонне сито (тобто завантажене літій-іонне сито) може контактувати з водою в додатковому реакторі змішування для видалення залишкового розсолу перед переходом до наступної стадії. Коли розмір частинок літій-іонного сита становить більше ніж приблизно 10 мкм, може використовуватися гравітаційне осадження. Коли розмір частинок становить менше ніж 10 мкм, можуть використовуватися фільтруючі пристрої, такі як обертовий вакуумний барабан або стрічковий фільтр. Коли розмір частинок становить менше ніж 1 мкм, може використовуватися мембранна фільтрація.

Переважно можуть використовуватися комбінації цих пристроїв розділення тверде/рідина. Одним прикладом можливого пристрою розділення тверде/рідина може бути центрифуга.

Після видалення пустого розсолу літій-іонне сито, що міститься в реакторі, може контактувати з елюентом. Цей елюент може бути, серед іншого, кислотою, такою як соляна кислота (HCl) або сірчана кислота (H₂SO₄). Наприклад, кислота може додаватися в концентрації від приблизно 0,1 М до приблизно 0,5 М.

Без прив'язки до якої-небудь конкретної теорії вважається, що кислота елює (декомплексує) літій із LIS, виробляючи таким чином концентрований продуктивний розчин літійової солі і регенеруючи LIS. Термін, що використовується в цьому документі, "комплекс" означає комбінацію окремих груп атомів, іонів або молекул, які об'єднуються для створення

одного великого іона або молекули. Термін, що використовується в цьому документі, "декомплексування" означає дію відділення індивідуальних груп атомів, іонів або молекул від такого великого іона або молекули. Через селективність літій-іонного сита відносно літію порівняно з іншими металами відношення літію до інших металів у продуктовому розчині може бути значно більш високим, ніж у вихідному розсолі.

Після регенерації літій-іонного сита воно може повторно використовуватися для того, щоб обробити більше розсолу і добути більше літію.

В одному варіанті здійснення даного винаходу процес може проводитися безперервно. Дві реакторні стадії можуть бути необхідними в такому безперервному процесі. Розсіл може подаватися безперервно на стадію завантаження, на якій літій-іонне сито контактує з розсолом як густа суспензія, що безперервно змішується. Іони літію можуть тоді видалятися з розсолу за рахунок їх захоплення літій-іонним ситом, приводячи до утворення пустого розсолу і завантаженого літієм LIS. Пустий розсіл може бути потім відділений від завантаженого літієм літій-іонного сита і видалений з реактора. Завантажене літієм літій-іонне сито, відділене від розсолу, може бути передане на стадію елювання.

Елюент може безперервно подаватися на стадію елювання, і завантажене літієм літій-іонне сито, видалене зі стадії завантаження, може контактувати з елюентом як густа суспензія, що безперервно змішується. Літій-іонне сито і рідина розділяються, і ця відділена рідина (тобто елюат) є продуктивним розчином літійової солі.

Вміст літію у літій-іонному ситі, що залишає стадію елювання, помітно зменшується, і це літій-іонне сито може бути повернуте назад на стадію завантаження для повторного використання. Таким чином, літій-іонне сито може використовуватися багато разів, і процес може виконуватися безперервно.

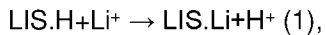
У одному варіанті здійснення можуть використовуватися додаткові стадії, як показано на Фіг. 1. Зокрема, вихідний розсіл надходить по лінії 2 в перший реактор змішування 4, який містить літій-іонне сито, як частину стадії завантаження. Літій-іонне сито підтримується у завислому стані мішалкою 6. Густа суспензія розсілу/літій-іонне сито підтримується при постійному значенні рН за допомогою додавання NaOH через лінію 8. Літій-іонне сито, завантажене розсолом, виходить по лінії 10 у додатковий реактор змішування 12 на стадію промивання. Пустий розсіл відділяється від завантаженого літій-іонного сита і тече по лінії 14. Літій-іонне сито, завантажене розсолом, підтримується у завислому стані мішалкою 16. На стадії промивання завантажене літій-іонне сито контактує з водою через лінію 18 для вимивання розсолу з літій-іонного сита, що, як вважають, зменшує перехресне забруднення продуктової літійової солі забруднювальними іонами, присутніми у вихідному розсолі. Промите і завантажене літій-іонне сито тече по лінії 20 у другий реактор змішування 22 на стадію елювання. Промивальна вода відділяється від промитого і завантаженого літій-іонного сита і тече по лінії 24 назад у перший реактор змішування 4. Промите і завантажене літій-іонне сито підтримується у завислому стані мішалкою 26. На стадії елювання промите і завантажене літій-іонне сито контактує з HCl через лінію 28 для елювання іонів літію з літій-іонного сита. Концентрація кислоти у другому реакторі змішування 22 підтримується постійною за допомогою додавання HCl через лінію 28. Регеноване літій-іонне сито тече по лінії 30 в інший реактор змішування 32 на стадію кислотного промивання. Іони літію у вигляді продукту LiCl відділяються від регенованого літій-іонного сита і течуть по лінії 34. Регеноване літій-іонне сито підтримується у завислому стані мішалкою 36. На стадії кислотного промивання залишкова кислота вимивається з літій-іонного сита шляхом додавання води через лінію 38 так, щоб вихідний розсіл не був підкислений на стадії завантаження, коли літій-іонне сито без добутого літію рециркулює назад до стадії завантаження. Промите і регеноване літій-іонне сито тече по лінії 40 назад у перший реактор змішування 4, щоб знову використовуватися на стадії завантаження. Розбавлена кислота, яка отримується внаслідок промивання, відділяється від промитого і регенованого літій-іонного сита і тече по лінії 44, щоб використовуватися разом з додатковою концентрованою кислотою на стадії елювання.

У одному варіанті здійснення кілька стадій завантаження можуть використовуватися послідовно протічечним чином. Розсіл може бути спочатку оброблений на першій стадії завантаження. Оброблений розсіл із першої стадії завантаження, який все ще містить небагато залишкового літію, може бути переданий на другу стадію завантаження, де його контакт з літій-іонним ситом додатково зменшує вміст літію у розсолі. Літій-іонне сито з другої стадії

завантаження, що містить певну кількість літію, але все ще здатне поглинати літій, може бути передане на першу стадію завантаження. Завантажене літій-іонне сито з першої стадії завантаження може бути потім передане на стадію елюювання. Таким чином вміст літію в пустому розсолі може бути додатково зменшений. Для того, щоб додатково зменшити вміст літію у пустому розсолі, додаткові стадії завантаження можуть бути використані таким чином.

Завантажене літій-іонне сито може аналогічно оброблятися на кількох стадіях елюювання, за допомогою чого літій-іонне сито проходить протитечією до потоку елюату. У результаті вміст літію в літій-іонному ситі може бути додатково зменшений, а концентрація літію в елюаті (тобто в літєвому продукті) може бути збільшена.

Реакція обміну для поглинання іонів літію з розсолу на літій-іонному ситі показана в рівнянні (1):



де LIS.H являє собою літій-іонне сито в регенованій, водневій формі, а LIS.Li являє собою літій-іонне сито в завантаженій літєм формі.

У міру протікання реакції іони водню вивільняються у розсіл, зменшуючи значення pH розсолу. Активний компонент літій-іонного сита може бути, наприклад, оксидом титану, таким як метатитанова кислота (MTA). MTA є

слабкою кислотою, і тому має високу спорідненість до іонів водню. У результаті при низькому значенні pH, коли іони водню є доступними, MTA не може легко обмінювати іони водню на літій. Літій-іонне сито може також додатково містити невеликі кількості легуючих добавок.

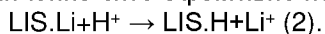
Фіг. 2 показує кількість поглинання іонів металів залежно від значення pH. Можна помітити, що поглинання літію значно зменшується нижче ніж значення pH приблизно 6,5, і невелика кількість літію буде поглинатися нижче ніж значення pH приблизно 4. У міру протікання завантаження літію значення pH розсолу падає. Коли значення pH зменшується приблизно до 4, подальше поглинання літію практично не відбувається.

Це явище схоже з тим, що спостерігається для звичайних полімерних слабкокислих катіонообмінних смол. Традиційний підхід до вирішення цієї проблеми полягає в попередній нейтралізації іонообмінної смоли гідроксидом натрію, який перетворює її в натрієву форму, так що під час завантаження pH розчину залишається постійним. Однак цей підхід не буде працювати з літій-іонним ситом, оскільки іон натрію є дуже великим, щоб проникнути через літій-іонне сито.

У одному варіанті здійснення значення pH може бути відрегульоване до контактування розсолу з LIS шляхом дозування в розсіл перед обробкою NaOH або іншої основи, такої як карбонат натрію або гідроксид амонію. Така попередня обробка буде підвищувати початкове значення pH, так що остаточне значення pH не буде таким низьким, щоб запобігти поглинанню літію. Недолік цього підходу, однак, полягає в тому, що, як показано на Фіг. 2, при збільшеному значенні pH кількість іонів натрію, що поглинаються літій-іонним ситом, збільшується. На доповнення до цього, якщо значення pH підіймається вище ніж 8, гідроксид магнію може випасти з розчину.

У одному варіанті здійснення густа суспензія розсолу/літій-іонного сита в реакторі завантаження може бути нейтралізована лугом, таким як NaOH, для підтримання значення pH таким чином, щоб максимізувати поглинання літію, одночасно мінімізуючи поглинання натрію. Значення pH звичайно може бути більшим ніж приблизно 5 і менше ніж приблизно 9, переважно більше ніж 6 і менше ніж 8. Коли літій-іонне сито являє собою MTA, значення pH переважно становить 6-7.

Літій звичайно елюється з LIS за допомогою кислоти, такої як соляна кислота, щоб одночасно регенерувати літій-іонне сито і зробити літєвий продукт, як показано рівнянням (2). Літій-іонне сито ефективно нейтралізувало кислоту за допомогою цієї реакції:



Як показано на Фіг. 3, кількість літію, елююваного з літій-іонного сита, збільшується у міру збільшення концентрації HCl. Для оптимальної ефективності елюювання концентрація кислоти може становити щонайменше 0,2 М (що визначається як моль/дм³ на Фіг. 3). Переважно концентрація кислоти становить приблизно 0,2 М.

Однак, як також показано на Фіг. 3, при концентраціях кислоти більше ніж 0,2 М кількість титану, що збільшується, добувається з літій-іонного сита, руйнуючи тим самим літій-іонне сито і зменшуючи термін його служби. При концентрації кислоти вище приблизно 0,4 М добувається надмірна кількість титану, що призводить до дуже короткого терміну служби.

Одним способом мінімізації такого руйнування літій-іонного сита є мінімізація часу контакту між LIS і кислотою. Оскільки в одному варіанті здійснення літій-іонне сито знаходиться у

порошковій формі, кінетика процесу іонного обміну є достатньо швидкою, і реакція обміну за рівнянням (2) в основному завершується менш ніж за одну годину. В одному варіанті здійснення час контакту між LIS і елююючою кислотою становить менше ніж одну годину. Отже, літій по суті повністю видаляється з літій-іонного сита, мінімізуючи його руйнування.

5 Додатково до цього, розмір частинок літій-іонного сита грає важливу роль у конструктивному рішенні описаної в цьому документі системи. Фіг. 4 показує типовий розподіл розміру частинок зразка літій-іонного сита з

метатитанової кислоти, взятого після кількох годин перемішування повітрям в густій суспензії. Ефективний розмір частинок (d_{10}) становить приблизно 0,5 мкм, і 90 об. % матеріалу знаходиться у діапазоні 0,4-40 мкм. Ефективний розмір являє собою такий діаметр частинок, менше якого є 10 відсотків від усіх частинок, і більше якого є 90 відсотків від усіх частинок, за об'ємом або за масою. Ефективний розмір цього матеріалу становить приблизно 0,5 мкм. У той час як більш грубий матеріал може осідати з водної суспензії під дією сили тяжіння менше ніж за годину, більш дрібні частинки легко залишаються завислими навіть через день. Без прив'язки до якої-небудь конкретної теорії вважається, що великі частинки літій-іонного сита є агломератами дрібних частинок, що утворюються завдяки спіканню під час процесу синтезу. У результаті великі частинки схильні до механічного стирання під час змішування з технологічними рідинами, так що згодом буде збільшуватися частка дрібних частинок. Отже, відділення літій-іонного сита від технологічних рідин шляхом седиментації під дією сили тяжіння не є ідеальним.

Мембрани все більше використовуються у біореакторах для обробки стічних вод. У типовому мембранному біореакторі (MBR) мембрани мікрофільтрації або ультрафільтрації з розмірами пор менше ніж 0,1 мкм, у вигляді порожнистих волокон, трубок або листа, занурюються в суспензію стічних вод і біологічних твердих частинок. Прозорі відфільтровані/оброблені стічні води засмоктуються через мембрани за допомогою вакууму. Густа суспензія стічних вод/біологічного твердих частинок звичайно перемішується барботуванням повітря. Повітряне перемішування сприяє перенесенню кисню до біочастинок і запобігає засміченню мембрани через накопичення біочастинок на мембранній поверхні.

У мембранних біореакторах концентрація суспендованих частинок звичайно становить менше ніж 30 г/л і більш типово 10-15 г/л. Більш високі концентрації не використовуються, оскільки при цьому перенесення кисню ускладнюється через більш високу в'язкість неньютонівської рідини. На доповнення до цього, більш високі концентрації суспендованих частинок зменшують швидкість потоку крізь мембрану і/або збільшують трансмембранний тиск. Типові швидкості потоку для заглибних мембран у мембранних біореакторах становлять 10-30 літрів на годину на квадратний метр (л/годину/м²).

У одному варіанті здійснення процес ультрафільтрації або мікрофільтрації із заглибною мембраною може використовуватися в даному винаході як засіб відділення літій-іонного сита від технологічних рідин. Розмір пор мембран, який звичайно менше ніж приблизно 1 мкм, є більш малим, ніж самі дрібні частинки літій-іонного сита, так що може бути досягнуте майже 100 %-е відділення твердих частинок. У даному винаході перенесення кисню не є проблемою. Однак заглибне аерування (перемішування повітрям) може забезпечити необхідне перемішування густої суспензії, в той час як пухирці, що підіймаються вгору, очищують мембранні поверхні, зменшуючи засмічення мембрани, а також стирання і дроблення частинок LIS порівняно з механічним перемішуванням.

Варіанти здійснення, що описуються в цьому документі, дуже відрізняються від типових заглибних мембранних додатків, таких як MBR. Частинки літій-іонного сита дозволяють обробляти значно більш високі концентрації завислих речовин при одночасному досягненні помітно більш високих потоків. Потоки, що отримуються в звичайних додатках MBR, звичайно становлять менше ніж 30 л/годину/м² при трансмембранних тисках 10-30 кПа і сумарних рівнях суспендованих твердих частинок (TSS) менше ніж 30 г/л. На відміну від цього, в даному винаході потоки величиною 300 л/годину/м² при трансмембранних тисках 20 кПа були отримані з літій-іонним ситом при рівнях TSS більше ніж 100 г/л.

Відповідно до даного винаходу концентрація суспендованих твердих частинок може бути більшою ніж приблизно 50 г/л, і переважно більшою ніж 100 г/л. Без прив'язки до якої-небудь конкретної теорії вважається, що більш висока концентрація твердих частинок в реакторі є вигідною, оскільки це зменшує об'єм реактора, необхідний для досягнення даного часу контакту рідини з літій-іонним ситом.

У іонообмінній системі з нерухомим шаром кислотний елюент втрачає концентрацію кислоти, коли він проходить через шар і нейтралізується реакцією, представленою рівнянням (2). Для того, щоб підтримувати концентрацію контактуючою з літій-іонним ситом кислоти на

рівні більше ніж 0,2 М, щоб зберігати ефективність елюювання, концентрація кислоти, що надходить у шар, може бути значно вищою, ніж 0,2 М. Отже, якщо літій-іонне сито регенерується в нерухомому шарі, то літій-іонне сито ближче до вхідної сторони шару буде дуже розкладатися більш концентрованою кислотою.

Відповідно до даного винаходу літій-іонне сито може регенеруватися як густа суспензія в реакторі, де літій-іонне сито знаходиться в контакті з кислотою при однорідній концентрації. Концентрація кислоти може підтримуватися такою, що дорівнює приблизно 0,2-0,4 М і переважно приблизно 0,2 М. Ця концентрація може підтримуватися шляхом безперервного вимірювання концентрації кислоти в рідині в реакторі за допомогою придатних засобів і додавання концентрованої кислоти у міру необхідності для підтримання концентрації в бажаному діапазоні (наприклад, на рівні 0,2 М). Оскільки питома електропровідність елюенту залежить головним чином від концентрації кислоти і лише в незначній мірі від концентрації солі, може використовуватися контролер питомої електропровідності. Такий контролер питомої електропровідності є простим і надійним, і забезпечує індикацію концентрації кислоти в режимі реального часу. Наприклад, розчин соляної кислоти з концентрацією 0,2 М має питому електропровідність 80 мСм/см, в той час як розчин хлориду літію з концентрацією 0,2 М має питому електропровідність тільки 15 мСм/см.

Для мінімізації кількості домішок, таких як кальцій, магній, калій і натрій, в кінцевому продукті солі літію, що отримується шляхом елюювання кислотою літій-іонного сита, залишок вихідного розсолу може бути видалений з літій-іонного сита після завантаження і перед елююванням кислотою шляхом змішування завантаженого літій-іонного сита з водою, а потім відділення води. У одному альтернативному варіанті здійснення залишок вихідного розсолу може бути видалений шляхом прямого фільтрування завантаженого літій-іонного сита через придатний фільтр. Відповідно до даного винаходу переважний розмір частинок літій-іонного сита знаходиться в діапазоні 0,4-40 мкм. Тверді частинки такого розміру можна відфільтрувати і зневоднити за допомогою звичайних пристроїв розділення тверде/рідина, що використовують фільтруючі середовища, такі як ткани фільтруючі тканини з отворами більше ніж 10 мкм, замість мембран з розмірами пор менше ніж 1 мкм. Таким чином, велика частина вихідного розсолу буде відділена від завантаженого літій-іонного сита. Зневоднене літій-іонне сито літій-іонного сита без необхідності повторного суспендування літій-іонного сита у воді. Зразкові типи фільтрів включають, не обмежуючись цим, горизонтальні стрічкові вакуумні і напірні фільтри, обертові барабани і дискові вакуумні, і напірні фільтри, прес-фільтри і центрифуги.

Як було обговорено вище, елюювання літію з літій-іонного сита за допомогою кислоти дає кислий розчин літєвої солі. Літій-іонне сито переважно відділяється від кислого розчину елюату літєвої солі для мінімізації повернення добутого літію з регенованим літій-іонним ситом назад в реактор завантаження. Може бути використаний підхід, аналогічний використовуваному для відділення вихідного розсолу від завантаженого літій-іонного сита. Таким чином, регеноване літій-іонне сито може бути змішане з водою, а потім відділене від води. Альтернативно літій-іонне сито може бути профільтроване через придатний фільтр, переважно фільтр з можливістю промивання водою.

Потрібно потурбуватися про мінімізацію вмісту води в літій-іонному ситі, що передається в реактор регенерації. Якщо літій-іонне сито, що надходить у реактор регенерації, буде містити надмірну кількість води, то добутий розчин елюату літєвої солі буде дуже розбавленим. Точно так само літій повинен добуватися з рідиною, захопленою завантаженим літій-іонним ситом, яке добувається з реактора регенерації.

Як показано нижче в Прикладі 1, робоча ємність літій-іонного сита з метатитанової кислоти може становити приблизно 0,01 г літію на грам літій-іонного сита. Потік літій-іонного сита в перерахунку на суху речовину буде тоді становити 100 г літій-іонного сита на грам Li, що добувається. Коли густа суспензія в реакторі завантаження містить 100 г/л суспендованих твердих частинок (тобто приблизно 90 мас. % води і приблизно 10 мас. % твердих частинок; 1 літр води на 100 г літій-іонного сита), і ця густа суспензія напряму передається в реактор регенерації, це буде давати $(1 \text{ г літій-іонного сита} / 0,01 \text{ г Li} / 100 \text{ г/л літій-іонного сита}) = 1,0 \text{ л води на грам добутого літію}$. Ігноруючи воду, яка міститься в концентрованій кислоті, концентрація літію в елюаті тоді становитиме 1 г/л.

Якщо концентрація суспендованих твердих частинок в реакторі регенерації також підтримується такою, що дорівнює 100 г/л, і добувається при цій концентрації, кількість літію, що відноситься з регенованим літій-іонним ситом, становитиме $(1 \text{ л/г Li} \times 1 \text{ г/л Li}) = 1 \text{ г Li/г добутого Li}$. Іншими словами, весь літій, елюований з літій-іонного сита, був би віднесений з літій-іонним ситом. Якби це літій-іонне сито було потім повернуто в реактор завантаження, то в результаті не було б ніякого добування літію.

Густа суспензія регенованого літій-іонного сита може бути змішана з водою в промивальному реакторі для добування літію перед поверненням літій-іонного сита в реактор завантаження. Відділення 90 % літію від літій-іонного сита потребує 9 л води на грам добутого літію. Розбавлена рідина в промивальному реакторі може бути потім відділена, наприклад, під дією сили тяжіння або за допомогою мембрани. Концентрація літію тоді становила б лише 0,1 г/л. Однак, ця концентрація є дуже низькою для того, щоб мати практичне застосування. Таким чином, літій-іонне сито повинно бути зневоднене до вмісту води значно нижче, ніж 90 %.

Наприклад, якщо густа суспензія завантаженого літій-іонного сита зневоднюється до 50 % води (тобто 1 л води/1000 г літій-іонного сита), літій-іонне сито буде містити тільки (1 л води/1000 г літій-іонного сита) / (0,01 г Li/г літій-іонного сита) = 0,1 л води на грам добутого Li. Ігноруючи воду, яка міститься в концентрованій кислоті, концентрація літію в елюаті тоді становитиме 10 г/л.

Додатково до цього, регеноване літій-іонне сито повинно зневоднюватися, коли воно видаляється з реактора регенерації. У іншому випадку значна частина добутого літію буде повертатися з літій-іонним ситом назад в реактор завантаження. Навіть якщо регеноване літій-іонне сито зневоднюється до високого ступеня, втрата літію з водою, захопленою в літій-іонному ситі, може бути проблематичною. Наприклад, якщо регеноване літій-іонне сито зневоднюється до 50 мас. % вмісту води (тобто 1 л води/1000 г літій-іонного сита), кількість літію, що відноситься з літій-іонним ситом, буде становити (1 літр/1000 г літій-іонного сита) / (0,01 г Li/г літій-іонного сита) x 10 г Li/1 л = 1 г Li/г добутого Li. Іншими словами, весь літій, елюований з літій-іонного сита, був би віднесений з літій-іонним ситом. Якби це літій-іонне сито було потім повернуто в реактор завантаження, то в результаті не було б ніякого добування літію.

Таким чином, літій повинен добуватися з рідини, захопленої зневодненим літій-іонним ситом. Наприклад, регеноване літій-іонне сито може бути промите водою. Літій буде тоді добутий з промивальною водою. Кількість промивальної води повинна бути достатньою для того, щоб добути велику частину літію, але не такою великою, щоб надмірно розбавляти розчин літієвої солі, що добувається. Одним зі способів досягнення цього є повторне суспендування літій-іонного сита у воді, а потім повторна фільтрація літій-іонного сита з густої суспензії. Вимивання 90 % літію з літій-іонного сита потребує приблизно 9 мл води на мл захопленої рідини в літій-іонному ситі, дозволяючи при цих умовах добувати розчин літієвої солі, який містить 1 г/л літію.

Кількість промивальної води може бути зменшена, і концентрація літію може бути одночасно збільшена шляхом використання двох або більше протічечійних промивань. Відповідно зневоднене літій-іонне сито, добуто з першої стадії промивання, повторно суспендується у воді на другій стадії промивання, а потім ще раз зневоднюється. Промивальна вода, добуто з другого рівня зневоднюючого пристрою, використовується на першій стадії промивання замість свіжої води. За допомогою двох протічечійних стадій промивання кількість води, необхідна для добування 90 % літію, може бути зменшена з приблизно 9 мл води на мл захопленої рідини до приблизно 3 мл води на мл захопленої рідини, а концентрація добутого літію може бути збільшена з 1 г/л до приблизно 3 г/л.

У одному додатковому варіанті здійснення густа суспензія може зневоднюватися таким пристроєм, як горизонтальний вакуумний стрічковий фільтр. Зневоднена кірка літій-іонного сита може бути потім промита прямо на фільтрі. На цьому фільтрі можна використати одну або кілька стадій промивання в протічечії. Як інша можливість, може використовуватися центрифуга. Якщо використовується центрифуга, тверді частинки можуть повторно суспендуватися у воді, а потім зневоднюватися з допомогою центрифуги. Якщо використовуються кілька стадій промивання, зневоднені тверді частинки з першої центрифуги можуть повторно суспендуватися у воді, а потім зневоднюватися у другій центрифугі. Фугат з другої центрифуги може використовуватися як вода для суспендування твердих частинок, що надходять у першу центрифугу. Додаткові центрифуги можуть використовуватися таким чином, щоб ефективно досягнути багатоступінчастого протічечійного промивання твердих частинок.

Якщо розмір частинок літій-іонного сита є дуже малим, таке зневоднення стає більш важким. Дійсно, навіть якщо більшість частинок мають діаметр більше ніж 10 мкм, присутність частинок, діаметр яких значно менше 10 мкм, ускладнює зневоднення. Зокрема, якщо середній розмір частинок іонного сита становить 0,1 мкм або менше, зневоднення стає фактично неможливим.

У іншому варіанті здійснення даного винаходу сухе літій-іонне сито може бути класифіковане за допомогою придатного пристрою, такого як повітряний класифікатор, або вологе літій-іонне сито може бути класифіковане з допомогою відмулювання для видалення дрібних частинок з діаметром менше ніж 1-10 мкм. Завдяки цьому полегшується відділення

літій-іонного сита від рідини, що обробляється. Видалення дрібних частинок значно поліпшує швидкість фільтрації, дозволяє уникнути затемнення фільтруючого середовища і дає фільтраційний кірку з більш низьким вмістом води. Видаляючи таким чином дрібні частинки, можна більш ефективно використовувати звичайні пристрої розділення тверде/рідина, такі як горизонтальні стрічкові вакуумні і напірні фільтри, вакуумні барабани, обертові і вакуумні, і напірні фільтри з обертним диском, прес-фільтри, центрифуги і т.п.

Для того, щоб максимізувати чистоту продукту літієвої солі, що добувається, вихідний розсіл повинен бути ефективно відділений від завантаженого літій-іонного сита. Наприклад, вимоги до чистоти карбонату літію для використання в акумуляторах є дуже суворими. Будь-який залишковий розсіл, що залишився у завантаженому літій-іонному ситі, буде забруднювати продукт домішками в розсолі, такими як кальцій, магній, натрій, калій і т.д. Оскільки концентрація цих домішок в розсолі є набагато більш високою, ніж концентрація літію, навіть мінімальна кількість перенесення розсолу буде викликати проблеми. Фактично, внесок домішок із захопленого завантаженим літій-іонним ситом розсолу в більшості випадків потенційно більший, ніж кількість домішок, що фактично обмінюються на літій-іонному ситі. Хоча для очищення добутого розчину літію можуть бути використані додаткові процеси, такі як зм'якшення вапном/вуглекислим натрієм та іонний обмін, ці додаткові стадії процесу потребують додаткових капітальних і експлуатаційних витрат. Однак ефективне зневоднення і промивання завантаженого літій-іонного сита перед його передачею в реактор регенерації можуть мінімізувати потребу в цих дорогих процесах. Як було обговорено вище, ефективне зневоднення може бути досягнуте за допомогою звичайних пристроїв розділення тверде/рідина за умови, що літій-іонне сито не містить значних кількостей частинок діаметром менше ніж 1-10 мкм. На доповнення до цього, потреба в промивальній воді може бути зменшена за рахунок використання багатоступінчастого протитечіного промивання.

Даний винахід буде надалі описаний з посиланням на зразкові варіанти здійснення, які наводяться тільки як приклади і не призначені для обмеження галузі охоплення даної патентної заявки.

ПРИКЛАД

Для демонстрації процесу відповідно до одного варіанта здійснення даного винаходу був створений випробувальний пристрій. Схематичне креслення цього випробувального пристрою показано на Фіг. 5.

Цей випробувальний пристрій складався з шести реакторів (R1-R6), кожний з яких був забезпечений дифузорами для повітряного перемішування, і п'ять з яких були обладнані заглибними мембранними модулями. Реактор R4, що використовується для кислотної регенерації літій-іонного сита, не був обладнаний мембраною. Робочий об'єм кожного з реакторів становив приблизно 5 л, за винятком реактора R4, який мав робочий об'єм приблизно 1,1 л.

Титанат літію (LTO) використовувався як літій-іонне сито. LTO синтезувався шляхом реакції гідроксиду літію з діоксидом титану в молярному співвідношенні приблизно 2,2:1 при температурі 700 °C протягом 4 годин. Фіг. 4 показує розподіл розміру частинок LTO, що використовується в цьому прикладі. Первинний LTO, отриманий внаслідок синтезу, був перетворений в метатитанову кислоту (HTO) шляхом травлення LTO в 0,2-нормальному розчині HCl протягом 16 годин, а потім промивання отриманого HTO водою. Реактор R1 і реактор R2 були спочатку завантажені 100 г/л водними суспензіями LIS, в той час як інші реактори були спочатку завантажені 500 г/л густими суспензіями LIS. Літій-іонне сито передавалося з реактора в реактор у вигляді густої суспензії за допомогою перистальтичних насосів. Швидкість потоку густих суспензій літій-іонного сита регулювалася так, щоб швидкість передачі твердих частинок становила приблизно 100 г/годину за сухою масою.

Мембранні модулі являли собою лабораторні блоки заглибного типу POREFLON™ виробництва компанії Sumitomo Electric Corporation, і кожний з них мав ефективну площу мембрани 0,1 м². Рідина прокачувалася через мембрани за допомогою вакууму з використанням перистальтичних насосів. Вакуум підтримувався на рівні нижче ніж 40 кПа.

Літієвмісний розсіл був складений з розсолу, отриманого з формації Smackover в Південному Арканзасі, і мав склад, показаний в нижченаведеній Таблиці 1. Після добування літію з розсолу відповідно до процесу розсіл повторно збагачувався хлоридом літію і повертався в процес. У результаті концентрація літію у вхідному розсолі була трохи більш високою, ніж в початково отриманому розсолі. Концентрації натрію і калію оцінювалися на основі опублікованих пробірних аналізів розсолу.

Таблиця 1

	TSS (г/л)	[Li] (мг/л)	[Ca] (мг/л)	[Na] (мг/л)	[K] (мг/л)	[Mg] (мг/л)	Потік (п/год.)
Вхідний розсіл		244	22000	43000*	1384*	2170	4,96
Пустий розсіл		61					4,15
Продукт		4300	1400	9770		76	0,54
Розбавлена густа суспензія	100						1,02
Концентрована густа суспензія	500						0,21

* Оцінка по опублікованих пробірних аналізах розсолу.

Реактор R1 завантаження був обладнаний контролером рН, який автоматично керував додаванням 1-нормального NaOH таким чином, щоб підтримувати значення рН 7,8. Таким чином кислота, що утворюється внаслідок реакції іонного обміну, безперервно нейтралізувалася. Вхідний розсіл вводився в реактор R1 і контактував з НТО. НТО подавався в реактор R1 з реактора R6 у вигляді 500 г/л густої суспензії. Внаслідок змішування концентрованої густої суспензії з реактора R6 із вхідним розсолом концентрація твердих частинок літій-іонного сита в реакторі R1 становила приблизно 100 г/л. Оскільки НТО добував іони літію з розсолу, НТО частково перетворювався назад у LTO. Збіднений літієм (тобто пустий) розсіл відсмоктувався через мембрани насосом.

Завантажене літій-іонне сито (тобто LTO) добувалося з реактора R1 у вигляді густої суспензії розсолу і прямувало в реактор промивання розсолу R2. Вода подавалася в реактор R2 так, щоб залишковий розсіл був відмитий від LTO. Промивальна вода добувалася з реактора R2 через інший заглибний мембранний модуль.

Завантажений/промийтий LIS добувався з реактора R2 у вигляді водної суспензії і прямував у реактор-згущувач R3. Вода добувалася з реактора R3 через інший заглибний мембранний модуль, збільшуючи таким чином концентрацію твердих частинок у реакторі R3 до приблизно 500 г/л.

Згущена густа суспензія завантаженого/промитою LIS з концентрацією твердих частинок приблизно 500 г/л добувалася з реактора R3 і прямувала в реактор регенерації R4. Літій-іонне сито в реакторі R4 контактувало з соляною кислотою з концентрацією приблизно 0,2 N. Концентрація твердих частинок літій-іонного сита в реакторі R4 становила приблизно 500 г/л. Концентрація кислоти відстежувалася і підтримувалася контролером питомої електропровідності на постійному рівні 150 мСм/см за допомогою додавання 5 N HCl. Контакт літій-іонного сита з кислотою перетворював його з форми LTO назад у форму НТО і приводив до утворення густої суспензії літій-іонного сита, яка містить приблизно 0,2 N соляну кислоту і хлорид літію. Реактор R4 не був обладнаний мембраною, і густа суспензія літій-іонного сита, що містить соляну кислоту і хлорид літію, просто виливалася зверху з реактора R5.

Реактор R5 був першим із двох протічечних реакторів кислотного промивання. Велика частина HCl/хлориду літію відмивалася від літій-іонного сита в реакторі R5, в той час як велика частина залишку HCl/хлориду літію відмивалася від літій-іонного сита в реакторі R6. Літій-іонне сито в реакторі R5 з концентрацією твердих частинок приблизно 500 г/л контактувало з промивальною водою з реактора R6. Кисла промивальна вода добувалася з реактора R5 через інший заглибний мембранний модуль. Кисла промивальна вода, добута з реактора R5, складала добутий з процесу продукт хлориду літію. Густа суспензія літій-іонного сита з концентрацією приблизно 500 г/л добувалася з реактора R5 і прямувала в реактор R6.

Свіжа вода, яка додається в реактор R6, відмивала велику частину залишку HCl/хлориду літію від літій-іонного сита. Промивальна вода добувалася з реактора R6 через інший заглибний мембранний модуль і прямувала в реактор R5. Концентрація хлориду літію в промивальній воді в реакторі R6 тим самим зменшувалася до менш ніж 10 % від концентрації літію в реакторі R4. Густа суспензія літій-іонне сито/промивальна вода добувалася з реактора R6 і прямувала назад у реактор R1, в якому вона повторно використовувалося для добування літію із вхідного розсолу.

Був виконаний безперервний тестовий прогін протягом 12 годин. Аліквоти пустого розсолу і продукту відбиралися й аналізувалися щогодини. Графік зміни концентрацій пустого розсолу і продукту у ході прогону показаний на Фіг. 6. Результати, наведені в Таблиці 1, були отримані

для 1-годинних композитних проб, взятих після 10 годин роботи. Концентрація літію зменшилася з 244 мг/л до 61 мг/л, що становило 75 % добування. Час перебування рідини в реакторі завантаження становив приблизно 1 годину.

Літійовий продукт мав концентрацію літію 4300 мг/л. Більше літію видалялося з продукту (2322 мг/годину), ніж фактично добувалося з розсолу (957 мг/годину). Без прив'язки до якої-небудь конкретної теорії вважається, що ця різниця (1365 мг/годину), очевидно, була залишковим літієм на літій-іонному ситі, який не був повністю видалений з ЛТО під час початкового травлення в HCl. Виходячи з літію, який фактично був добутий з розсолу, ємність літій-іонного сита перебування рідини в реакторі розділення становив 2,2 години. Виходячи з літію, який був завантажений і добутий, коефіцієнт концентрування літію становив приблизно 10.

Вхідний розсіл мав концентрацію кальцію 22000 мг/л, в той час як продукт мав концентрацію кальцію лише 1400 мг/л. Співвідношення кальцію до літію в живленні становило 90. Це ж співвідношення в продукті становило 0,33.

Однак тільки приблизно половина літію в продукті була фактично добута з розсолу. Якщо враховувати тільки літій у продукті, який був добутий з розсолу, відношення Ca до Li в продукті становило 0,62, що дає коефіцієнт збагачення $90/0,62=145$.

Вхідний розсіл мав передбачувану концентрацію натрію 43000 мг/л, в той час як продукт мав концентрацію натрію лише 9770 мг/л. Співвідношення кальцію до літію в живленні становило 176. Це ж співвідношення в продукті становило 2,3. Якщо враховувати тільки літій у продукті, який був добутий з розсолу, відношення Na до Li в продукті становило 4,3, що дає коефіцієнт збагачення $176/4,3=41$.

Вхідний розсіл мав концентрацію магнію 2170 мг/л, в той час як продукт мав концентрацію магнію лише 76 мг/л. Співвідношення магнію до літію в живленні становило 8,9. Це ж співвідношення в продукті становило 0,018. Якщо враховувати тільки літій в продукті, який був добутий з розсолу, відношення Mg до Li в продукті становило 0,034, що дає коефіцієнт збагачення $8,9/0,034=262$.

Таким чином, описані в цьому документі система і спосіб мають здатність вибірково добувати літій із розсолів, які мають високі концентрації кальцію, натрію і магнію.

У цьому прикладі використовувався тільки один реактор промивання розсолу, тому певна кількість розсолу могла би потрапити в реактор регенерації на завантаженому літій-іонному ситі, переносячи таким чином певну кількість кальцію, натрію і/або магнію в реактор регенерації. Без прив'язки до якої-небудь конкретної теорії вважається, що ці результати могли бути поліпшені шляхом включення другого реактора промивання розсолу. На доповнення до цього, як було обговорено вище, за рахунок зниження рН завантаження до 6-7 кількість натрію, що завантажувється на літій-іонне сито, може бути зменшена без значного зменшення ємності по літію.

Посилання в цьому документі на такі терміни, як "вертикальний", "горизонтальний" і т.д. робляться як приклад, а не як обмеження, для встановлення системи відліку. Мається на увазі, що різні інші системи відліку можуть використовуватися для опису даного винаходу без відступів від духу і галузі охоплення даного винаходу. Також мається на увазі, що особливості даного винаходу не обов'язково показані на кресленнях у масштабі. Крім того, терміни, що використовуються в детальному описі або в формулі винаходу, "що складається з", "включає", "що має", "має", "з" або їх варіанти є інклюзивними і відкритими аналогічно терміну "що містить".

Посилання в цьому документі на терміни, модифіковані мовою наближення, такі як "приблизно", "близько" і "по суті", не повинні обмежуватися точним вказанням значенням. Мова наближення може відповідати точності інструмента, що використовується для вимірювання значення, і, якщо вона не залежить від точності приладу, може вказувати +/-10 % від заявленого значення (значень).

Особливість, "зв'язана" або "з'єднана" з іншою особливістю, може бути прямо зв'язана з іншою особливістю, або замість цього може бути присутня одна або кілька проміжних особливостей. Особливість може бути "прямо зв'язана" або "прямо з'єднана" з іншою особливістю, якщо відсутні проміжні особливості. Особливість може бути "непрямо зв'язана" або "непрямо з'єднана" з іншою особливістю, якщо присутня щонайменше одна проміжна особливість. Особливість, що знаходиться "на" або "що контактує" з іншою особливістю, може знаходитися безпосередньо на або в прямому контакті з іншою особливістю, або, замість цього, може бути присутня одна або кілька проміжних особливостей. Особливість може знаходитися "безпосередньо на" або в "прямому контакті" з іншою особливістю, якщо відсутні проміжні особливості. Особливість може знаходитися "непрямо на" або в "непрямому контакті" з іншою особливістю, якщо присутня щонайменше одна проміжна особливість.

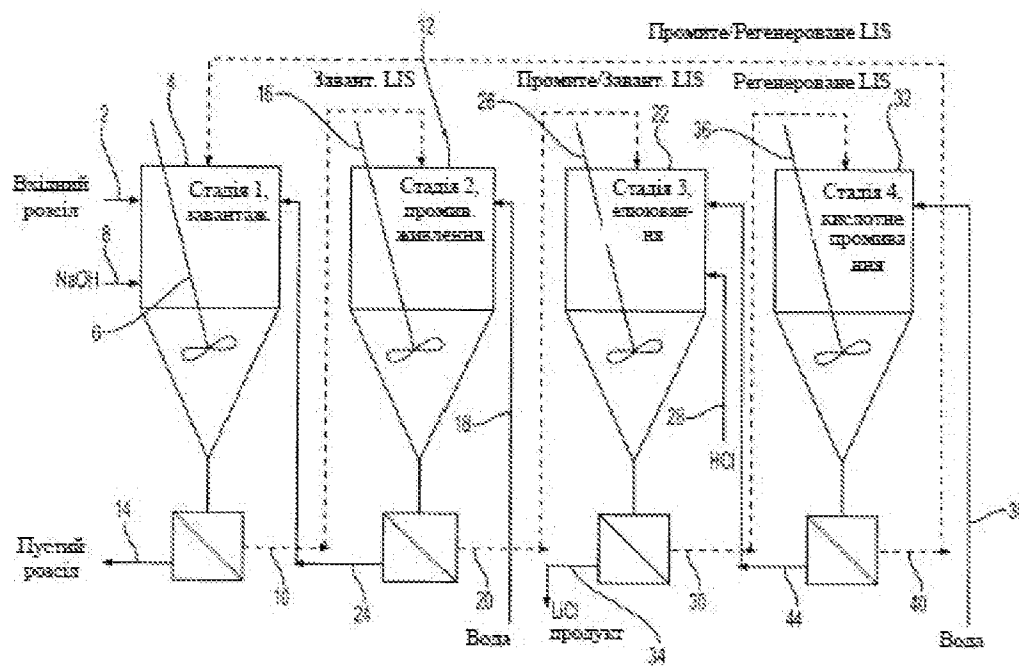
Термінологія, що використовується в цьому документі, призначена тільки для опису конкретних варіантів здійснення, і не є такою, що обмежує даний винахід. Форми однини, що використовуються в цьому документі, включають також і множину, якщо контекст явно не вказує інше. Крім того, мається на увазі, що терміни, які використовуються в даному описі, "містить" і/або "що містить" визначають наявність заявлених особливостей, цілих чисел, стадій, операцій, елементів і/або компонентів, але не виключають наявності або додавання однієї або більше інших особливостей, цілих чисел, стадій, операцій, елементів, компонентів і/або їх груп.

У той час як даний винахід був проілюстрований описом різних варіантів здійснення, і в той час як ці варіанти здійснення були описані достатньо детально, заявник не збирається яким-небудь чином обмежувати галузь охоплення прикладеної формули винаходу такими подробицями. Додаткові переваги і модифікації будуть очевидні для фахівців у даній галузі техніки. Таким чином, даний винахід у його більш широких аспектах не обмежується показаними і описаними конкретними деталями, представницькими пристроєм і способом, а також ілюстративним прикладом. В інтересах надання повної можливості фахівцям у даній галузі техніки створювати і використовувати даний винахід заявник надає інформацію як про переваги, так і про недоліки різних детальних варіантів здійснення. Фахівцям у даній галузі техніки буде зрозуміло, що в деяких додатках недоліки конкретного варіанта здійснення, детально описаного вище, можуть бути повністю виключені або компенсовані загальними перевагами, що забезпечуються заявленим винаходом. Відповідно, відступи можуть бути зроблені від наведеного вище детального опису без відступу від духу або галузі охоплення загальної концепції даного винаходу.

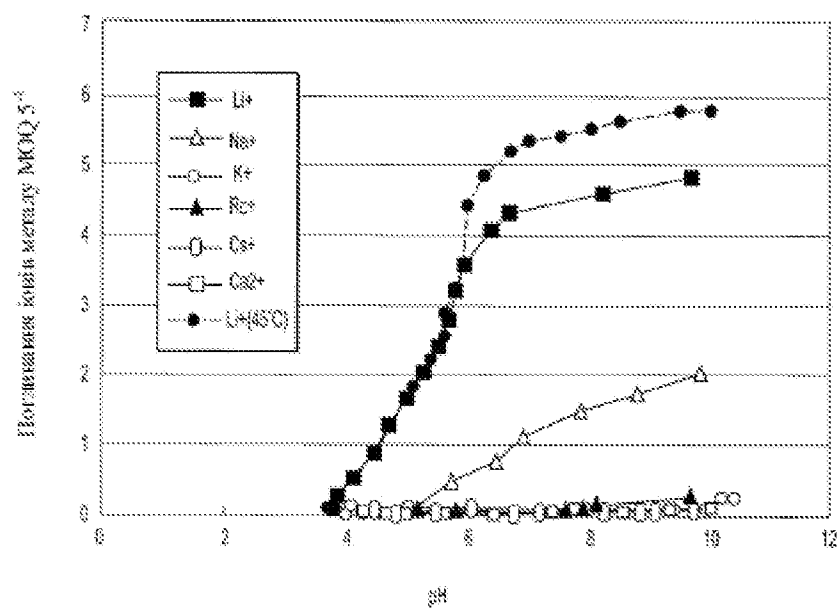
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб добування іонів літію із літієвмісного розсолу, який включає:
 - контактування розсолу, який містить літій, з літій-іонним ситом в першому реакторі (4) для формування комплексної сполуки іона літію з літій-іонним ситом;
 - відділення комплексної сполуки іона літію з літій-іонним ситом від розсолу за допомогою пристрою розділення тверде/рідина;
 - контактування комплексної сполуки іона літію з літій-іонним ситом з водою перед декомплексуванням у другому реакторі (22);
 - декомплексування іонів літію з літій-іонного сита у другому реакторі (22) для формування розчину кислого елюату солі літію, відділеного від літій-іонного сита;
 - відділення літій-іонного сита від розчину кислого елюату літієвої солі за допомогою пристрою розділення тверде/рідина; і
 - контактування літій-іонного сита з водою після декомплексування у другому реакторі (22) для того, щоб отримати регенозоване літій-іонне сито і промивальну воду, яка містить розбавлену кислоту,
 - в якому літій-іонне сито містить оксид титану або ніобію, і
 - де спосіб здійснюють у безперервному режимі.
2. Спосіб за п. 1, в якому декомплексування виконується шляхом елюювання з використанням кислоти.
3. Спосіб за п. 2, в якому концентрація кислоти підтримується постійною за допомогою додавання згаданої кислоти.
4. Спосіб за будь-яким із пп. 2-3, в якому концентрація кислоти становить 0,1-0,5 М.
5. Спосіб за будь-яким із пп. 2-4, в якому концентрація кислоти становить приблизно 0,2-0,4 М.
6. Спосіб за будь-яким із пп. 2-5, в якому концентрація кислоти становить приблизно 0,2 М.
7. Спосіб за будь-яким із пп. 1-6, в якому значення рН в першому реакторі (4) підтримується постійним за допомогою додавання лугу.
8. Спосіб за п. 7, в якому значення рН підтримується постійним в діапазоні більше ніж 4 і менше ніж 9.
9. Спосіб за будь-яким із пп. 7-8, в якому значення рН в першому реакторі становить більше ніж 6 і менше ніж 8.
10. Спосіб за будь-яким із пп. 1-9, в якому більше ніж 90 об. % літій-іонних сит мають середній діаметр частинок менше ніж 40 мкм і більше ніж 90 об. % літій-іонних сит мають середній діаметр частинок більше ніж 0,4 мкм.
11. Спосіб за будь-яким із пп. 1-10, в якому більше ніж 90 об. % частинок літій-іонного сита мають діаметр менше ніж 100 мкм і більше ніж 0,5 мкм.
12. Спосіб за будь-яким із пп. 1-11, в якому більше ніж 90 об. % частинок літій-іонного сита мають діаметр більше ніж 0,5 мкм.

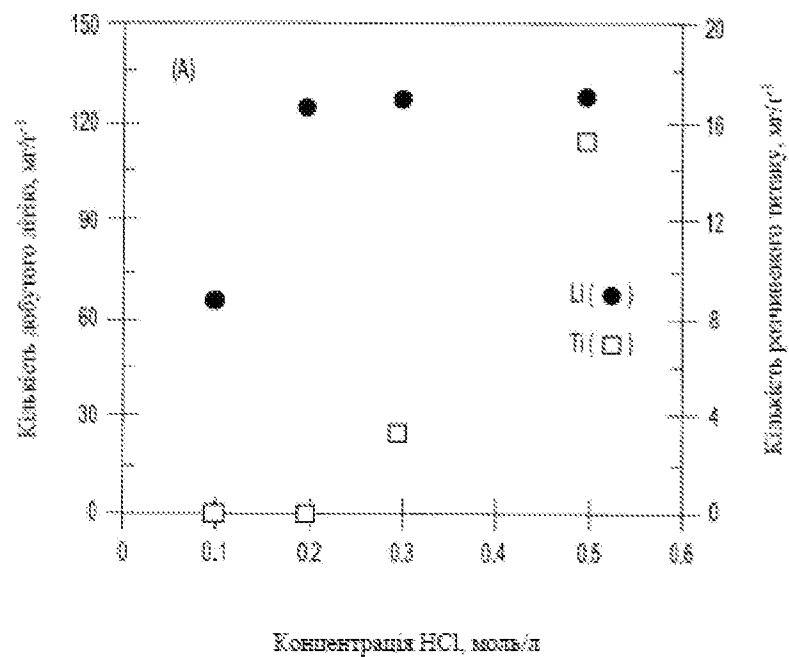
13. Спосіб за будь-яким із пп. 1-12, в якому літій-іонне сито містить метатитанову кислоту.
14. Спосіб за будь-яким із пп. 1-13, який додатково включає додавання регенованого літій-іонного сита у перший реактор (4).
- 5 15. Спосіб за п. 14, який додатково включає додавання промивальної води, яка містить розбавлену кислоту, і додаткової концентрованої кислоти у другий реактор (22).
16. Спосіб за будь-яким із пп. 3-15, в якому концентрація кислоти підтримується постійною шляхом вимірювання електропровідності розчину.
17. Спосіб за будь-яким із пп. 2-16, в якому середній час контакту комплексної сполуки іона літію з літій-іонним ситом і кислоти становить менше ніж 1 годину.
- 10 18. Спосіб за будь-яким із пп. 1-17, в якому перший реактор (4) містить мембрани мікрофільтрації або ультрафільтрації.
19. Спосіб за будь-яким із пп. 1-18, в якому повітря використовується для перемішування вмісту першого реактора (4).
20. Спосіб за будь-яким із пп. 1-19, в якому концентрація літій-іонного сита становить більше ніж 50 г/л.
- 15 21. Спосіб за будь-яким із пп. 18-20, в якому швидкість потоку через мембрану ультрафільтрації або мембрану мікрофільтрації становить більше ніж 30 л/м²/годину при трансмембранних тисках менше ніж 30 кПа.
22. Спосіб за будь-яким із пп. 1-21, який додатково включає видалення літій-іонних сит, які мають середній діаметр частинок менше ніж 1 мкм, перед контактуванням розсолу, який містить літій, з літій-іонним ситом.
- 20 23. Спосіб за будь-яким із пп. 14-22, який додатково включає зневоднення комплексної сполуки іона літію з літій-іонним ситом до вмісту води менше ніж 90 мас. % перед декомплексуванням іонів літію з літій-іонного сита у другому реакторі (22).
- 25 24. Спосіб за будь-яким із пп. 14-23, який додатково включає зневоднення регенованого літій-іонного сита перед його додаванням у перший реактор (4).
25. Спосіб за будь-яким із пп. 14-24, в якому контактування літій-іонного сита з водою включає контактування літій-іонного сита з достатньою кількістю води так, щоб більше ніж 50 % іонів літію, які були декомплексовані з літій-іонного сита, були вимиті з літій-іонного сита перед додаванням регенованого літій-іонного сита в перший реактор (4).
- 30 26. Спосіб за будь-яким із пп. 14-25, в якому контактування літій-іонного сита з водою включає контактування літій-іонного сита з водою більше ніж на одній протитечійній стадії так, щоб більше ніж 50 % іонів літію, які були декомплексовані з літій-іонного сита, були вимиті з літій-іонного сита перед додаванням регенованого літій-іонного сита в перший реактор (4).
- 35 27. Спосіб за будь-яким із пп. 7-26, в якому луг містить гідроксид натрію, гідроксид амонію, гідроксид калію, карбонат натрію, гідроксид магнію або гідроксид кальцію.
28. Спосіб за будь-яким із пп. 2-27, в якому кислота містить соляну кислоту або сірчану кислоту.
29. Спосіб за будь-яким із пп. 1-28, в якому концентрація літій-іонного сита становить більше ніж 100 г/л.



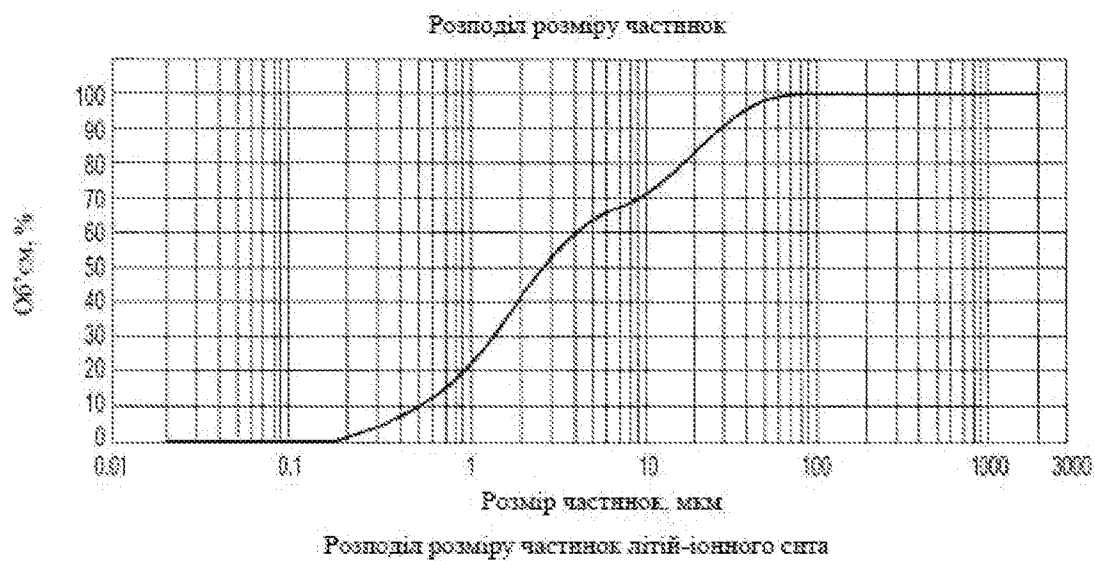
Фиг. 1



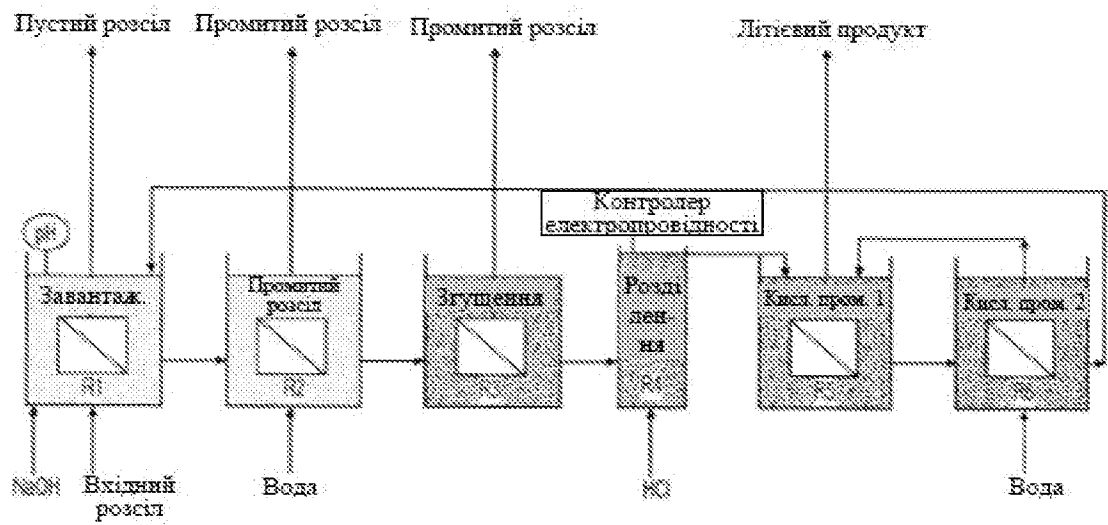
Фиг. 2



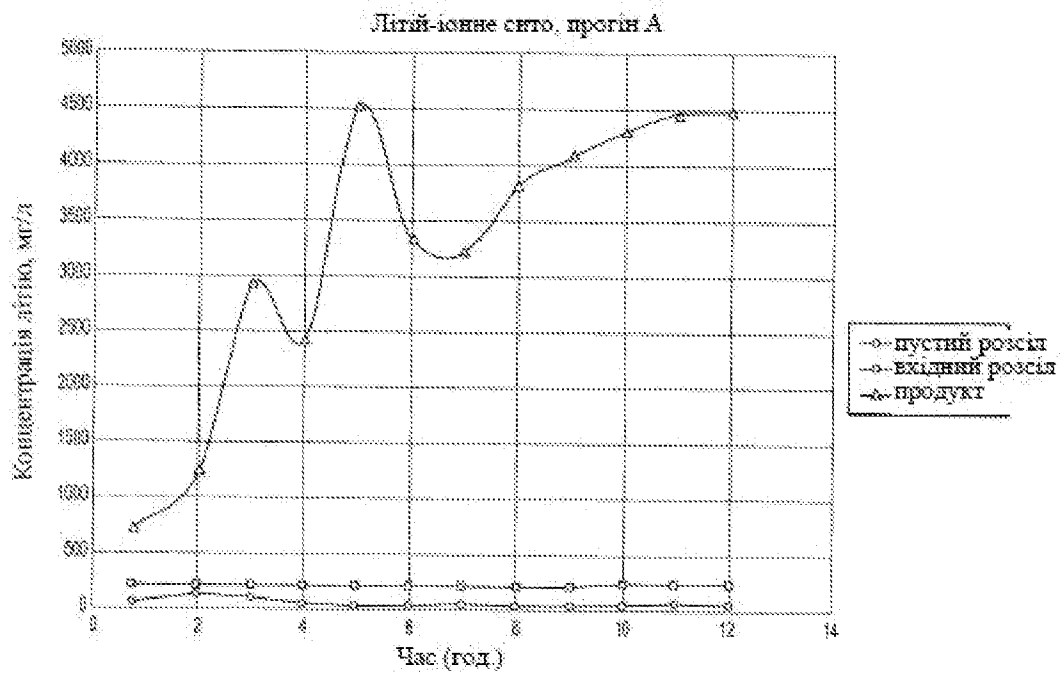
Фиг. 3



Фиг. 4



Фіг. 5



Фіг. 6