

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук**

**Федеральное государственное унитарное предприятие
«Производственное объединение «Маяк»**

На правах рукописи

Рудских Вячеслав Васильевич

**Разработка технологии выделения высокочистых соединений
лития из водно-хвостовых растворов установок утилизации
литиевых водородсодержащих материалов**

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
Милютин Виталий Витальевич

Москва – Озерск – 2022

Оглавление

Оглавление	2
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	9
1.1. Источники образования и состав литийсодержащих водно-хвостовых растворов установок утилизации гидрида лития	9
1.2. Технически значимые соединения лития	12
1.3. Методы выделения и очистки соединений лития	16
1.3.1. Осадительные методы	16
1.3.2. Экстракционные методы	19
1.3.3. Сорбционные методы	21
1.3.4. Мембранные методы	33
1.4. Выводы из литературного обзора и постановка задач исследования	36
Глава 2. Методическая часть	38
2.1. Методика приготовления модельных растворов	38
2.1.1. Химические реактивы и материалы	38
2.1.2. Методика приготовления растворов	40
2.2. Методика осадительных методов получения и очистки карбоната лития	42
2.3. Методика проведения сорбционных экспериментов	44
2.3.1. Подготовка ионитов к работе	44
2.3.2. Определение физических свойств ионитов	44
2.3.3. Методика проведения сорбционных экспериментов в статическом режиме	45
2.3.4. Методика проведения сорбционных экспериментов в динамическом режиме	46
2.4. Методика изучения кинетики сорбции	46
2.5. Методика ультрафильтрационной очистки растворов	47
2.6. Методы анализов и измерений	48

Глава 3. Лабораторная апробация технологии переработки водно-хвостовых растворов ..	49
3.1. Общие требования к технологии переработки литийсодержащих водно-хвостовых растворов	49
3.2. Обоснование выбора методов выделения и очистки соединений лития	51
3.3. Исследование процесса карбонизации растворов гидроксида лития.....	56
3.4. Исследование очистки лития методом карбонизации-декарбонизации	64
3.5. Лабораторная апробация ультрафильтрационной очистки растворов.....	69
3.6. Сорбционная очистка водных растворов соединений лития	70
3.6.1. Сорбционная очистка раствора гидрокарбоната лития	70
3.2.2. Сорбционная очистка раствора хлорида лития	79
3.3. Лабораторная апробация технологии переработки модельных водно-хвостовых растворов	95
3.3.1. Получение высокочистого карбоната лития из модельных растворов	95
3.3.2. Переработка оборотных литийсодержащих растворов	101
3.3.3. Конверсия карбоната лития в безводный хлорид лития.....	104
3.4. Принципиальная технологическая схема получения высокочистого карбоната лития и последующей его конверсии в безводный хлорид лития	107
Глава 4. Опытная промышленная установка получения высокочистого карбоната и хлорида лития из литийсодержащих водно-хвостовых растворов.....	111
4.1. Исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки (материальный баланс)	111
4.2. Выбор и коррозионные испытания материалов опытно-промышленной установки ..	114
4.3. Аппаратурно-технологическая схема опытно-промышленной установки.....	122
Заключение.....	127
Выводы.	129
Список литературы.....	130

Введение

Актуальность работы.

В настоящее время металлический литий, соединения лития, а также материалы и изделия на их основе находят все более широкое применение в различных областях практической деятельности. В частности, с каждым годом расширяется применение лития в производстве химических источников тока, специальных сплавов, в ядерной энергетике и промышленности. Широкое использование лития в технике и, соответственно, увеличение объемов производства литийсодержащей продукции вызывает необходимость организации промышленной переработки (утилизации) литийсодержащих материалов и изделий с целью повторного использования лития.

В процессе обращения с возвратными литийсодержащими материалами, как правило, образуются высококонцентрированные литийсодержащие водные оборотные растворы, включающие, кроме основного компонента, различные химические и механические примеси. Ввиду того, что практически во всех сферах применения лития основным требованием является химическая чистота, принципиальным условием возможности использования вторичного лития является его глубокая очистка от всех контролируемых примесей.

Главной особенностью процессов переработки оборотного литийсодержащего сырья, в отличие от процессов выделения лития из природного литиевого сырья, является то, что основным компонентом водных растворов является литий, в то время как примеси находятся в относительно небольших количествах, не более 1-2 % от массы лития. Это приводит к тому, что технически и экономически более выгодными являются процессы извлечения примесей, без выделения основной массы ценного компонента (лития).

Другой особенностью производств по переработке вторичного литиевого сырья является их относительная малотоннажность. Следовательно, производственный процесс очистки лития должен быть реализован с использованием простого технологического оборудования с возможностью обеспечения полной автоматизации управления процессами. Высокая стоимость и дефицитность лития, а также жесткие экологические требования приводят к необходимости глубокой переработки оборотных и сбросных растворов с целью минимизации потерь лития.

До последнего времени для глубокой химической очистки лития широко использовался электрохимический метод с ртутным катодом. Очевидно, что указанная технология не отвечает современным требованиям к экологической и промышленной безопасности и не может быть предложена для переработки литийсодержащих материалов.

Задача создания современной технологии с высокими технико-экономическими показателями, удовлетворяющей современным экологическим требованиям, является весьма сложной. Это связано с тем, что литий и примеси в исходном литийсодержащем сырье находятся в различном фазово-дисперсном состоянии: в виде ионов, коллоидов, нерастворимых частиц с различной степенью дисперсности. Вследствие этого, для обеспечения глубокой очистки лития от всех лимитированных примесей требуется использование различных химических и физико-химических процессов: осаждения, механической и мембранной фильтрации, сорбции, экстракции и других. Для разработки наиболее эффективной технологии переработки вторичного литиевого сырья необходимо глубокое изучение форм существования в водных растворах, как основного компонента – лития, так и всех присутствующих примесей.

Исходя из современного уровня развития техники, для удаления растворенных форм примесей наиболее эффективным является сорбционный метод, основанный на селективном извлечении примесей на фоне преобладающих количеств лития. Для удаления коллоидных и мелкодисперсных частиц в настоящее время все более широкое применение находят методы с использованием микро- или ультрафильтрации. Однако, до настоящего времени вышеперечисленные методы применительно к переработке водных литийсодержащих растворов сложного химического и дисперсного состава практически не использовались.

Таким образом, тематика данной диссертационной работы, направленной на разработку технологии выделения высокочистых соединений лития из оборотного сырья – литийсодержащих водно-хвостовых растворов (ЛВХР) установок утилизации гидрида лития, удовлетворяющей современным технико-экономическим и экологическим требованиям, является весьма важной и актуальной.

Степень разработанности темы.

К настоящему времени накоплен обширный материал по химии и технологии лития. Разработаны и внедрены в промышленное производство технологии концентрирования, выделения и аффинажа лития из природного минерального сырья различного химического состава и происхождения. Имеются, прежде всего, электрохимические технологии рафинирования и глубокой очистки соединений лития. Вместе с тем, вопросы переработки возвратных литийсодержащих материалов в условиях малотоннажного производства с учетом современных технико-экономических и экологических требований проработаны недостаточно. В частности, отсутствует технология выделения всей номенклатуры

контролируемых микропримесей из концентрированных водных растворов гидроксида лития.

Цель диссертационной работы.

Разработка технологии выделения высокочистых соединений лития из ЛВХР установок утилизации гидрида лития.

Задачи работы.

1. Определить формы нахождения примесей щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, алюминия и кремния в ЛВХР гидроксида лития.
2. Предложить и экспериментально проверить методы очистки лития от всех контролируемых примесей в зависимости от их фазово-дисперсного состояния.
3. Разработать принципиальную технологическую схему процесса получения высокочистых карбоната и хлорида лития из ЛВХР.
4. Провести испытания разработанной технологической схемы в лабораторных условиях, определить оптимальные условия проведения всех стадий процесса, составить материальный баланс по литию.
5. Изучить коррозионную стойкость различных конструкционных материалов в характерных технологических средах и провести выбор материалов, пригодных для изготовления основного технологического оборудования.
6. На основании полученных результатов составить техническое задание на проектирование опытно-промышленной установки переработки ЛВХР для получения высокочистого карбоната и хлорида лития.

Научная новизна.

1. Впервые изучено распределение микропримесей щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, алюминия и кремния в процессах карбонизации растворов гидроксида лития и термической декарбонизации растворов гидрокарбоната лития.
2. Предложен метод фильтрации на керамических ультрафильтрационных мембранах для очистки литийсодержащих растворов от примесей в мелкодисперсном и коллоидном состоянии.
3. Изучена сорбция примесей различных металлов из растворов гидрокарбоната лития. Показано, что в целях глубокой комплексной очистки растворов LiHCO_3 от примесей наиболее эффективными являются иминодиацетатные хелатные катиониты.
4. Определены условия образования фазы $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и ее термического обезвоживания с получением безводного хлорида лития.

5. Впервые проведены испытания коррозионной стойкости различных конструкционных материалов в насыщенном растворе хлорида лития при температуре его кипения. Сделан вывод о высокой коррозионной стойкости в указанных условиях металлического циркония и титанового сплава ВТ1-0.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Разработан метод технологического контроля процесса карбонизации раствора гидроксида лития, основанный на измерении значений электропроводности и pH раствора. Определены значения указанных параметров для контроля полноты протекания процесса карбонизации.

2. Предложен метод очистки литийсодержащих растворов от мелкодисперсных и коллоидных частиц примесей с использованием ультрафильтрационных керамических мембран.

3. Разработана принципиальная технологическая схема процесса получения высокочистых карбоната и хлорида лития из ЛВХР.

4. По результатам работы составлено техническое задание на проектирование опытно-промышленной установки переработки ЛВХР для получения высокочистого карбоната и хлорида лития. Определены типы и характеристики основного технологического оборудования опытно-промышленной установки.

5. На основании технического задания изготовлены и поставлены на ФГУП «ПО «Маяк» основные узлы опытно-промышленной установки переработки ЛВХР.

Положения, выносимые на защиту.

1. Разработка и экспериментальная проверка методов очистки лития от контролируемых примесей щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, алюминия и кремния.

2. Результаты лабораторной апробации основных стадий технологии получения высокочистых карбоната и хлорида лития из ЛВХР.

3. Результаты испытаний коррозионной стойкости различных конструкционных материалов в агрессивных технологических средах и выбор материалов, пригодных для изготовления основного технологического оборудования.

4. Составление технического задания на проектирование опытно-промышленной установки переработки ЛВХР для получения высокочистых карбоната и хлорида лития; определение типа и характеристик основного технологического оборудования установки.

Методология и методы исследования.

При выполнении работы были использованы современные физико-химические методы анализа химического состава водных растворов (масс-спектрометрического и атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой, пламенной фотометрии), структуры и состава твердых образцов (электронная микроскопия, рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ). В работе использованы оригинальные ультрафильтрационная установка, установки карбонизации и сорбционной очистки.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждается использованием комплекса физико-химических и аналитических методов исследований, а также представленными экспериментальными результатами.

Апробация результатов.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных и всероссийских конференциях. В том числе Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018», «Ломоносов-2019», «Ломоносов-2020», XIX Всероссийская научно-практическая конференция «Дни науки-2019», «VII научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли «КОМАНДА-2017».

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в изданиях, рекомендованных ВАК – 10, в сборниках тезисов научных конференций – 13. Всего – 23 научных работ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, общих выводов, списка используемых источников, включающего 106 библиографических источников, и содержит 137 страниц машинописного текста, включая 45 таблиц, 32 рисунка.

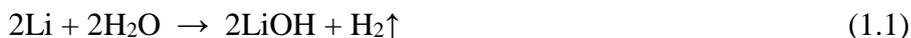
Личное участие автора заключается в анализе литературных данных, постановке цели и задач исследований, разработке теоретических положений диссертации, отработке методик проведения экспериментов, разработке принципиальной технологической схемы. Обработка, анализ полученных результатов исследования и подготовка публикаций по выполненной диссертации осуществлены совместно с научным руководителем.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Источники образования и состав литийсодержащих водно-хвостовых растворов установок утилизации гидрида лития

Литийсодержащие водно-хвостовые растворы (ЛВХР) образуются в процессе термодиффузионной утилизации гидрида лития. В результате проведения технологических операций происходит постепенное накопление на стенках аппаратов отложений, состоящих из металлического лития, оксида и нитрида лития, а также продуктов коррозии аппаратуры. Для удаления отложений, которые нарушают нормальный режим работы установки, периодически проводят промывку внутренних поверхностей оборудования. В процессе промывки образуются ЛВХР, подлежащие дальнейшей переработке с целью извлечения и глубокой очистки ценного компонента – лития.

Водную отмывку установки проводят в два этапа. На первом этапе, для уменьшения интенсивности взаимодействия металлического лития с водой, отмывку проводят насыщенным водным раствором гидроксида лития (LiOH). На втором этапе отмывки используют дистиллированную воду, при этом происходит растворение остаточных количеств лития, содержащегося в отложениях:



В результате отмывок образуются растворы, содержащие LiOH в широком диапазоне концентраций, загрязненные различными химическими примесями.

В табл. 1.1 приведены результаты анализа четырех порций промывных растворов, полученных при последовательной отмывке установки утилизации [1].

Таблица 1.1 – Характеристики промывных растворов, полученных при последовательной отмывке установки утилизации

Номер порции раствора	Объем, дм ³	Массовая концентрация лития, г/дм ³
1	19,5	19,90 ± 0,60
2	19,4	11,30 ± 0,35
3	19,7	2,10 ± 0,06
4	19,5	0,102 ± 0,003

Кроме лития, в составе ЛВХР присутствуют различные химические примеси – компоненты исходного сырья и продукты коррозии аппаратуры, выполненной из высоколегированной нержавеющей стали. В табл. 1.2 приведены концентрации примесей в

четырёх порциях промывных растворов, полученных при последовательной отмывке установки утилизации [2].

Таблица 1.2 – Химический состав промывных растворов, полученных при последовательной отмывке установки утилизации

Элемент	Массовая концентрация примеси в ВХР, мг/дм ³				
	В порции раствора номер				При повторном использовании промывных растворов
	1	2	3	4	
Na	0,03	0,03	0,1	5,4	45,0
Mg	0,003	0,001	0,001	2,8	25,0
Al	0,007	0,006	0,007	0,03	8,0
Si	0,03	0,03	0,04	0,99	31,0
K	0,03	0,03	0,53	1,7	43,0
Ca	0,05	0,04	0,24	5,5	30,0
Ti	0,0002	0,0003	0,0004	0,005	0,01
V	0,0003	0,0003	0,0002	0,0009	
Cr	0,0008	0,0006	0,0003	0,01	24,0
Mn	0,0002	0,0003	0,0001	0,007	0,01
Fe	0,007	0,008	0,008	0,2	4,0
Co	0,00001	0,00001	0,000005	0,0003	
Ni	0,00008	0,00006	0,00007	0,05	0,01
Cu	0,0002	0,0004	0,0004	0,04	1,5
Zn	0,001	0,001	0,002	2,1	18,0
Sr	0,0006	0,0006	0,003	0,06	
Mo	0,0003	0,0002	0,0005	0,006	
Ag	0,00002	0,0001	0,00001	0,0001	
Cd	0,00001	0,000002	0,00005	0,0002	
Sn	0,0002	0,0003	0,0003	0,0007	
Sb	0,00002	0,00002	0,00006	0,0003	
Ba	0,0004	0,0003	0,002	0,02	
Pb	0,0001	0,0001	0,0004	0,006	
Bi	0,0000006	0,000001	0,000001	0,00001	
U	0,000002	0,000001	0,00001	0,00005	

Из данных, представленных в табл. 1.2, можно сделать вывод, что реальное содержание примесей в ЛВХР относительно невелико. Невысокие концентрации примесей продуктов коррозии (железа, хрома, никеля) объясняется образованием нерастворимых гидроксидов в щелочной среде. Основными примесями в ЛВХР являются щелочные металлы (Na, K), Ca, Mg, Zn, Si.

В составе образующихся ЛВХР присутствуют значительные количества осадков нерастворимых примесей. В табл. 1.3 приведены результаты химического и рентгенофазового анализа промытых дистиллированной водой проб осадков, присутствующих в ЛВХР [3].

Таблица 1.3 – Химический состав промытых осадков ЛВХР

Номер пробы	Фаза	Массовая доля, %
1	Li ₂ CO ₃	94
	Fe (металл)	6
2	Fe-Cr(металл)	63
	Li ₂ CO ₃	34
	LiFe ₃ Cr ₂ O ₈	2
	Fe(OH) ₂ O _{0,5} (H ₂ O) _{0,5}	1

Полученные результаты показали, что осадки в составе ЛВХР состоят в основном из карбоната лития (Li₂CO₃), а также фаз сложного состава, содержащих железо и хром. Присутствие карбоната лития в осадках связано с взаимодействием гидроксида лития с углекислым газом, содержащимся в воздухе:



В связи с тем, что осадки содержат соединения лития они также должны быть переработаны для возврата ценного компонента.

Таким образом, образующиеся в процессе термодиффузионной утилизации гидрида лития литийсодержащие водно-хвостовые растворы представляют собой многокомпонентные гетерогенные системы. Основным компонентом ЛВХР является раствор гидроксида лития, содержащий растворимые примеси щелочных и щелочноземельных металлов, кремния и др. и осадки, состоящие в основном из карбоната лития и сложных соединений продуктов коррозии. Для выделения и глубокой очистки лития могут быть использованы различные химические и физико-химические методы, которые будут рассмотрены ниже.

1.2. Технически значимые соединения лития

Среди соединений лития особое техническое значение имеют гидроксид лития, хлорид лития и карбонат лития. Ниже приводятся свойства и способы получения указанных соединений.

Гидроксид лития LiOH – бесцветное кристаллическое вещество тетрагональной сингонии ($a = 3.549 \text{ \AA}$, $c = 4.334 \text{ \AA}$); температура плавления $471,1 \text{ }^\circ\text{C}$; температура кипения $925 \text{ }^\circ\text{C}$, кипение сопровождается разложением. По основным свойствам гидроксид лития является переходным к гидроксидам щелочноземельных элементов.

В термическом отношении гидроксид лития недостаточно устойчив; при нагревании выше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ полностью разлагается на оксид лития и воду. LiOH значительно менее гигроскопичен, чем NaOH и KOH . На воздухе сильно карбонизируется, образуя карбонат лития Li_2CO_3 .

Для гидроксида лития характерна невысокая, по сравнению с гидроксидами остальных щелочных металлов, растворимость в воде. Растворимость LiOH в воде, моль/л: 5,3 ($15 \text{ }^\circ\text{C}$) и 5,4 ($30 \text{ }^\circ\text{C}$). Температурная зависимость растворимости LiOH в воде приведена на рис. 1.1.

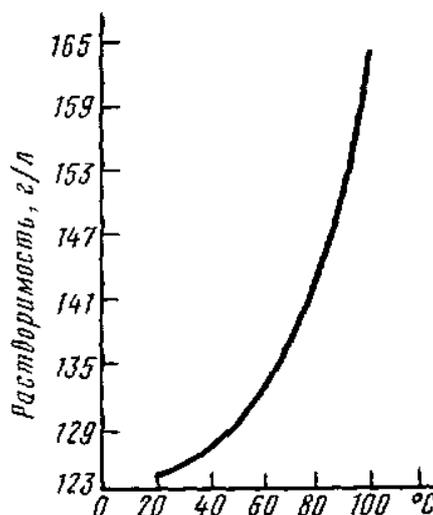


Рисунок 1.1 – Политерма растворимости гидроксида лития в воде

Из водных растворов гидроксид лития кристаллизуется в виде моногидрата $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. На воздухе $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ обезвоживается при температуре выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$, в вакууме или атмосфере водорода – при $400\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$. Растворимость $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ при $10 \text{ }^\circ\text{C}$ – 22,3 г, при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ – 26,8 г в 100 г воды. В этиловом спирте $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ растворяется мало.

Гидроксид лития и его концентрированные растворы уже при обычной температуре разрушают стекло и фарфор. В расплавленном состоянии LiOH разрушает многие металлы

(железо, платину и др.) и сплавы (монель-металл). Устойчивы к действию расплавленного гидроксида лития никель, серебро, золото.

Гидроксид лития образуется при непосредственном взаимодействии лития или его оксида с водой, а также при гидролизе сульфида, нитрида, фосфида и других соединений лития.

В промышленности гидроксид лития получают:

- путем диафрагменного электролиза растворов хлорида лития в электролизере с фильтрующей диафрагмой и твердым катодом. Показано, что при этом возможно получать растворы LiOH вплоть до насыщенных с высоким выходом (95-99 %) по току. При упаривании католита можно выделить LiOH·H₂O с выходом до 50 %;

- каустификацией карбоната лития известью (Ca(OH)₂) в растворе по реакции:



Из данных по растворимости в системе Li₂CO₃–Ca(OH)₂–H₂O следует, что максимальная концентрация гидроксида лития в растворе не может быть выше 36 г/л; это означает, что даже в оптимальных условиях по реакции (1.3) можно получить только разбавленные растворы LiOH.

Карбонат лития Li₂CO₃ – бесцветное мелкокристаллическое вещество, призматические кристаллы которого принадлежат к моноклинной сингонии. Литературные данные о температуре плавления Li₂CO₃ противоречивы, так как вблизи плавления или одновременно с ним, он начинает диссоциировать, образуя оксид лития Li₂O, который в расплаве Li₂CO₃ очень агрессивен (разрушает корунд, алунд, двуокись циркония и платину). По-видимому, 732 °С – наиболее надежная температура плавления Li₂CO₃. Карбонат лития по ряду свойств напоминает карбонат кальция CaCO₃. Растворимость Li₂CO₃ значительно ниже, чем растворимость карбоната любого щелочного металла. Так, при 20 °С растворимость составляет (в г на 100 г H₂O): Li₂CO₃ – 1,33, Na₂CO₃ – 21,5, K₂CO₃ – 110,5. Растворимость в системе Li₂CO₃–H₂O в интервале 0-370 °С приведена на рис. 1.2.

Из рисунка видно, что растворимость Li₂CO₃ в воде с повышением температуры непрерывно уменьшается, при приближении к критической температуре воды выражается лишь сотыми долями процента. Растворимость Li₂CO₃ в воде, масс. %: 1,50 (0 °С); 1,26 (25 °С); 0,99 (50 °С), 0,83 (75 °С). Кристаллогидратов Li₂CO₃ не образует. В водных растворах постепенно гидролизуется, при кипении гидролиз усиливается. Добавление солей щелочных металлов (за исключением карбонатов) и солей аммония увеличивает растворимость Li₂CO₃ в воде, что, вероятно, объясняется комплексообразованием.

Карбонаты щелочных металлов не образуют с Li_2CO_3 ни двойных, ни типично комплексных соединений. Они понижают растворимость Li_2CO_3 (действие одноименного иона), поэтому наиболее доступные из них используются для выделения лития в виде Li_2CO_3 .

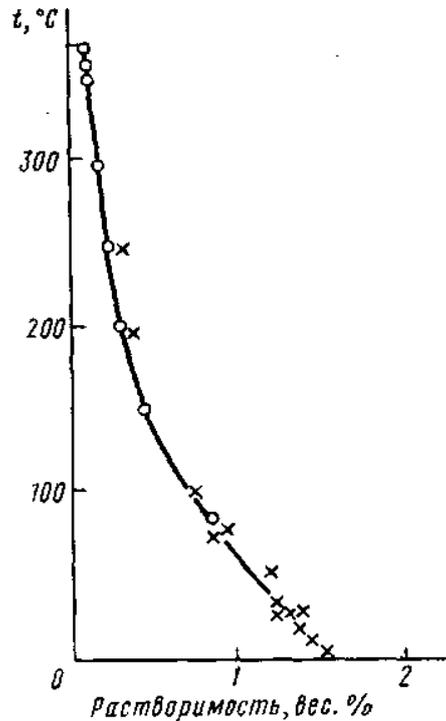
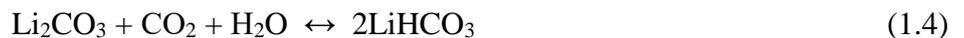


Рисунок 1.2 – Политерма растворимости карбоната лития в воде

В этиловом спирте, ацетоне, этилацетате и многих других органических растворителях Li_2CO_3 не растворяется. Чистый Li_2CO_3 можно получить, пропуская CO_2 в раствор LiOH . В промышленности его получают, действуя K_2CO_3 или Na_2CO_3 (в виде сухих солей или растворов) на растворы солей лития вблизи их температуры кипения ($90\text{ }^\circ\text{C}$). Так как растворимость Li_2CO_3 в растворах LiCl и LiNO_3 значительно меньше, наиболее полно Li_2CO_3 можно выделить из растворов первых двух солей. Карбонат лития – важнейшее промышленное соединение лития, поскольку извлечение лития из исходного сырья часто заканчивается осаждением именно Li_2CO_3 . В то же время Li_2CO_3 – промежуточный продукт, источник для производства других технически важных соединений лития.

Гидрокарбонат лития LiHCO_3 образуется при пропускании углекислого газа через водную суспензию карбоната лития:



Растворимость LiHCO_3 уменьшается с повышением температуры, г/л: 126,2 ($2\text{ }^\circ\text{C}$), 75,9 ($25\text{ }^\circ\text{C}$), 24,6 ($90\text{ }^\circ\text{C}$). Реакция (1.4) обратима, при нагревании раствора выше $90\text{ }^\circ\text{C}$ гидрокарбонат полностью разлагается, переходя в карбонат лития. Так как растворимость Li_2CO_3 мала, он выделяется в виде осадка. Метод очистки лития от трудноотделяемых

примесей щелочных металлов методом карбонизации-декарбонизации известен из литературы как метод Труста [4-6].

Хлорид лития LiCl – бесцветное кристаллическое вещество с кубической гранцентрированной решеткой типа NaCl, температура плавления 614 °С, температура кипения 1380 °С. Хлорид лития весьма гигроскопичен, расплывается на воздухе и характеризуется высокой растворимостью в воде, резко увеличивающейся с повышением температуры. В интервале от 0 до 154 °С растворимость LiCl – линейная функция температуры, равна 40,85 массовых % при 0 °С и 58,46 массовых % при 154 °С. Из водных растворов LiCl выделяется в виде кристаллогидратов (подобно MgCl₂, CaCl₂, но в отличие от NaCl и KCl). Безводный LiCl может быть выделен выше 94 °С, а наиболее устойчив в большом диапазоне температур, в том числе при комнатной температуре, LiCl·H₂O. В отличие от NaCl и KCl хлорид лития нельзя осадить из водного раствора, пропуская газообразный хлороводород или прибавляя концентрированную соляную кислоту. Вследствие способности ионов Li⁺ к гидратации, хлорид лития является энергичным высаливающим и дегидратирующим агентом.

Сухой LiCl, взаимодействуя с NH₃, образует соединения типа LiCl·nNH₃ (n тем больше, чем ниже температура, и изменяется в интервале от 1 до 4), он также поглощает газообразные амины и реагирует со многими органическими соединениями. Растворы LiCl поглощают в большом количестве аммиак, что связано с образованием комплексных ионов [Li(NH₃)_n]⁺.

В отличие от NaCl и KCl хлорид лития хорошо растворим во многих органических растворителях: в спиртах, в том числе в многоатомных, ацетоне, пиридине, хлороформе, сложных эфирах. Это свойство неоднократно использовалось для тонкого отделения лития от натрия и калия. Хлорид лития можно получить синтезом из элементов, по обменной реакции между Li₂SO₄ и BaCl₂ в растворе, а также хлорированием Li₂O или Li₂CO₃ хлором или газообразным HCl.

В промышленности хлорид лития получают следующими способами:

- прямое хлорирование Li₂CO₃ (или Li₂O) хлором или хлористым водородом;
- растворение Li₂CO₃ (или LiOH) в соляной кислоте.

Технология прямого хлорирования суспензии карбоната лития подробно изложена в монографии [7]. Авторы отмечают приемлемую, с технической точки зрения кинетику хлорирования суспензии и приводят следующее суммарное уравнение реакции хлорирования карбоната:



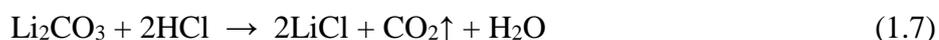
В результате хлорирования образуются хлорид и гипохлорит лития (LiClO) в эквимолярном соотношении. В свою очередь, гипохлорит лития является неустойчивым соединением, легко диспропорционирующим с образованием более устойчивого хлората лития LiClO_3 :



Таким образом, если не будут приняты специальные меры, в конечном продукте хлорирования кроме хлорида лития, неизбежно будут содержаться значимые количества гипохлорита и/или хлората лития. Присутствие солей кислородсодержащих солей хлора в материале, предназначенном для электролитического получения металлического лития недопустимо.

В качестве мер, направленных на подавление образования гипохлорита и хлората лития предложено при хлорировании вносить в суспензию карбоната лития соляную кислоту и восстановитель, например, карбамид (мочевину) [7]. При этом отмечаются существенные технические трудности, связанные как с многочисленными побочными реакциями взаимодействия хлора с мочевиной, так и с последующей глубокой очисткой хлорида от продуктов этих реакций.

Получение хлорида лития путем растворения карбоната в соляной кислоте описывается тривиальным уравнением реакции:



Нет оснований полагать, что практическая реализация такого процесса в условиях малотоннажного производства может встретить какие-либо существенные технические трудности. Вместе с тем необходимо отметить, что и соляная кислота, и хлорид лития отличаются высокой коррозионной активностью. Хлорид лития при нагревании разрушает почти все металлы (кроме платины и тантала), что сильно осложняет упаривание его растворов, а образующийся при упаривании растворов LiCl обладает высокой гигроскопичностью. Для окончательного обезвоживания используют керамическую или кварцевую аппаратуру.

1.3. Методы выделения и очистки соединений лития

1.3.1. Осадительные методы

Осадительные методы, одни из наиболее распространенных способов очистки растворов, основаны на образовании малорастворимых соединений целевого компонента и

сопутствующих примесей с последующим отделением образовавшихся осадков, например, методом фильтрации.

Осадительные методы выделения лития из растворов основаны на образовании малорастворимых соединений лития. К числу таких соединений относятся: фторид (LiF), фосфат (Li_3PO_4), диалюминат ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) и карбонат лития.

Очистка литийсодержащих растворов от примесей с помощью осадительных методов, так же, основана на различной растворимости карбонатов, фосфатов и фторидов примесных элементов и соответствующих солей лития. Используя эти соединения, можно получать соли лития необходимой чистоты [4, 6, 8-10].

На практике наибольшее распространение получили методы, основанные на осаждении карбоната лития, в частности при извлечении лития из подземных рассолов [11]. Предварительно рассолы подвергают естественному испарению в системе бассейнов. Затем упаренный рассол, содержащий в основном NaCl и LiCl , поступает на доочистку от примесей Mg и Ca , и осаждение карбоната лития содой Na_2CO_3 .

В патенте [12] предлагается из рассола после его концентрирования до содержания LiCl – 40 % получать хлорид лития высокой чистоты. При испарении рассола осуществляется осаждение солей натрия и калия и очистка от магния с использованием извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Далее отделяют выпавший осадок, а рассол подкисляют до pH 8,2 и подвергают вакуумному упариванию с получением безводного хлорида лития. Сухой осадок обрабатывают изопропанолом, фильтруют, а затем упаривают с возвратом изопропанола в рецикл и отделением безводного хлорида лития высокой чистоты.

Более перспективными и универсальными осадителями лития из многокомпонентных рассолов любой минерализации являются соединения и композиционные материалы на основе алюминия. Наибольшее число публикаций, в которых рассматриваются вопросы извлечения лития из растворов электролитов и природных рассолов, посвящено селективным свойствам свежесосажденного (аморфного) гидроксида алюминия [13-14].

В свою очередь, самым распространенным методом получения гидроксида алюминия является его прямое осаждение из растворов. Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ может быть получен как из кислых растворов солей алюминия при взаимодействии с гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов, так и путем гидролиза щелочных растворов алюминатов натрия и калия при разбавлении и понижении pH реакционной смеси. Выделяющийся при этом аморфный гидроксид алюминия является активным сорбентом ионов лития. В процессе «старения» таких осадков происходит уплотнение и

кристаллизация геля с уменьшением активной поверхности и сорбционной емкости. При взаимодействии алюминатных ионов $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ в щелочных растворах с литием образуется малорастворимое соединение лития и алюминия – гидроксодиалюминат лития: $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В более поздних работах для соединений этого класса стали использоваться более точные названия: двойной гидроксид алюминия и лития (ДГАЛ) и его анионсодержащие разновидности (ДГАЛ-Ан) [15]. Образование ДГАЛ и его анионсодержащих разновидностей происходит в широком интервале значений pH реакционных смесей – от 3,6 до 12,0. До настоящего времени нет единого мнения о механизме сорбции лития из рассолов с использованием свежесозданного гидроксида алюминия. Некоторые авторы считают, что литий адсорбируется на поверхности гидроксида алюминия, а достаточно высокий коэффициент адсорбции обеспечивается наличием солевого фона, который препятствует быстрой кристаллизации аморфного гидроксида алюминия при повышении температуры процесса. Другие полагают, что соосаждение лития с гидроксидом алюминия приводит к интеркаляции в структуру последнего с образованием литийсодержащего гидроксида алюминия со структурой псевдобемита. Из вышеизложенного следует, что сорбция лития из растворов с использованием аморфного гидроксида алюминия может осуществляться по любому из указанных механизмов, при этом не исключено и их одновременное протекание в зависимости от состава исходного раствора и условий осуществления процесса. Отрицательное влияние на извлечение лития оказывают ионы магния. Влияние хлоридов натрия, калия и кальция на извлечение лития из рассолов оказывается не столь значительным, хотя и отмечается некоторое падение степени извлечения лития при увеличении концентрации NaCl от 0,5 до 4 моль/дм³. Степень извлечения лития в системе $\text{MgCl}_2 - \text{LiCl} - \text{Al}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ в значительной мере зависит также от температуры. При 25 °С взаимодействия лития с гидроксидом алюминия длительное время не происходит, тогда как с повышением температуры до 90 °С литий практически полностью переходит в осадок.

Согласно результатам выполненных работ, для извлечения лития из рассолов сложного состава с высокой минерализацией нецелесообразно использовать осадительные процессы, в которых происходит образование аморфного гидроксида алюминия непосредственно в сфере реакции ввиду необходимости нагревания растворов до 80 °С, а также из-за длительности отстаивания и трудности фильтрации гелеобразных осадков [7, 16].

Главными недостатками осадительных методов являются низкая скорость осаждения осадков, особенно в концентрированных растворах солей, а также возможность образования гелеобразных, трудно фильтруемых осадков.

1.3.2. Экстракционные методы

Процесс экстракционного выделения основан на взаимодействии органической фазы (экстрагента) с водной фазой, содержащей выделяемый компонент. При этом происходит образование новых соединений, склонных к переходу в органическую фазу. В качестве экстрагентов наиболее часто используют простые эфиры, спирты, эфиры фосфорной кислоты.

Разделение ионов лития, натрия и калия основано на хорошей растворимости хлорида лития во многих органических растворителях (например, в пропиловом спирте) и в концентрированной соляной кислоте, в которых хлориды калия и натрия плохо растворимы [17].

В работе [18] с целью нахождения эффективных экстрагентов лития использованы свойства метокси-1,3-дикетонов. Самой эффективной добавкой по данным авторов работы является ТБФ. При извлечении лития из хлоридсодержащих растворов при pH от 11 до 12 за две ступени экстракции смесью ТБФ с метокси-1,3-дикетоном извлекается 99,4 % лития, а остаточная концентрация его в водной фазе не превышает 10^{-6} г/л. Метокси-1,3-дикетоны обеспечивают высокие коэффициенты разделения пар Li-Na и Li-K 4443 и 3110 соответственно.

Введение в дикетоны аминоксидной группы $C_{16}H_{19}O_5N$ позволяет сдвинуть равновесие процесса экстракции в область более низких значений pH (до 8,8) и получить более высокие коэффициенты разделения Li-Na до 10 000, то есть в 2 раза выше известных.

Для экстракции лития из упаренного рассола используют изоамиловый спирт, рекстракцию проводят водой с последующей очисткой продукта бикарбонатным способом [7].

Хорошие результаты получены при извлечении лития органическими аминами и амидами, из которых лучшие результаты реализованы при использовании 2-этилгексиламина [7].

Отмечена избирательная комплексообразующая способностью по отношению к ионам лития у краун-эфиров [19].

В патенте [20] извлечение лития осуществляется с использованием моно- или диэфирортофосфорной кислоты. Очистку органической фазы от примесей

щелочноземельных металлов авторы рекомендуют проводить водным раствором соли лития, а рекстракцию – 1-5 нормальным раствором минеральной кислоты.

Для буровых вод, содержащих от 100 до 500 мг/л лития, разработана технологическая схема извлечения лития с использованием дипивалоилметана [21]. Экстрагент эффективно извлекает литий из технологических растворов. Извлечение лития в присутствии других ионов может превышать 97 %.

Авторы патента [22] для повышения экстракционного извлечения лития из растворов хлорида алюминия вводили в трибутилфосфат (ТБФ) железосодержащий хлоридный комплекс (HFeCl_4), что привело к резкому повышению степени извлечения от 6 до 85-90 %. Оптимальная концентрация железа в органической фазе должна составлять от 20 до 30 г/л. Для рекстракции лития из органической фазы оптимально использовать растворы соляной кислоты.

Для очистки солей лития от примесей авторы работы [23] предлагают способ, при котором соли лития контактируют в противотоке с раствором хлорированного дикарболлида кобальта и полиэфира в нитроорганическом растворителе. Оптимальная концентрация полиэфира составляет 0,01-0,60 моль/л, а концентрация лития в водном растворе не превышает 5 моль/л. В качестве растворителей полиэфира используют, например, нитробензол, нитротолуол, нитроэтилбензол. В качестве полиэфира используют полиэтиленгликоль, краун-эфир, криптанд или смесь замещенных эфиров полиэтиленгликоля. При контакте раствора соли лития с экстрагентом в органическую фазу переходят примеси натрия, калия, кальция, магния.

Таким образом, преимуществами экстракционного метода очистки являются высокие коэффициенты разделения, что позволяет получать продукт высокой чистоты. Однако экстракционные методы имеют ряд недостатков: высокая стоимость экстрагентов, большие объемы экстрагентов, использование для рекстракции минеральных кислот, и высокая растворимость экстрагентов в растворах, что сопряжено с неблагоприятными экологическими последствиями. Кроме того, экстракционные процессы, как правило, используют в условиях непрерывного производства для переработки больших объемов и постоянных по составу перерабатываемых растворов. В условиях малотоннажного, периодического производства использование экстракционных методов нецелесообразно по экономическим соображениям.

1.3.3. Сорбционные методы

Для сорбции лития применяют сорбционные методы с использованием неорганических и органических ионообменников.

Неорганические сорбционные материалы

Специфические свойства иона лития (небольшой радиус, равный 0,68 Å, высокая энергия гидратации $G_{\text{гидр}} = -121$ ккал/моль) и сложность состава природных рассолов не позволяют использовать для его извлечения природные и синтетические цеолиты [24-26].

Согласно литературным данным [27-31], наиболее селективными сорбционными свойствами по отношению к ионам лития обладают простые и гидратированные оксиды марганца, титана, ниобия, сурьмы, олова и других элементов, а также композиционные материалы на их основе. Из смешанных оксигидратов таковыми являются труднорастворимые соли поливалентных металлов с полиосновными кислотами, такие как фосфаты циркония, титана, сурьмы, арсенат тория и другие. Из перечисленных соединений наибольшей селективностью по отношению к иону лития обладают оксид марганца, арсенат тория, фосфат циркония. Арсенат тория, как и фосфат циркония, проявляет высокую обменную емкость (около 7 ммоль/г) только в щелочной среде и не может быть использован для извлечения лития из растворов, имеющих pH менее 7 [27].

Для удаления ионов Na^+ и K^+ наиболее перспективными являются сорбенты, обладающие повышенной селективностью к данным ионам, по сравнению с литием. Ассортимент таких сорбентов относительно невелик. В частности, для решения данной проблемы могут быть использованы сорбенты на основе ферроцианидов переходных металлов, для которых ряд селективности выглядит следующим образом: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ [32]. Исходя из приведенного ряда селективности, ферроцианиды переходных металлов потенциально могут быть использованы для удаления ионов Na^+ и K^+ из солей лития, хотя прямых сведений об этом в литературе не обнаружено.

Для удаления ионов K^+ (но не Na^+) весьма перспективными сорбентами являются оксиды марганца (III, IV) и композиционные материалы на его основе, которые носят название «сорбенты с ионной памятью» [33-34]. В России работы по синтезу сорбентов на основе оксидов марганца, ниобия, титана проводились на кафедре химии Пермского политехнического института под руководством профессора В.В. Вольхина. Разработанные им с сотрудниками селективные сорбенты ионно-ситового действия имеют высокую полную сорбционную емкость [29-30, 35]. В табл. 1.4 приведены значения полной и селективной емкости таких сорбентов для различных областей pH растворов [29-30, 35-36].

Из данных табл. 1.9 видно, что только в щелочной среде достигаются высокие значения селективной емкости. С понижением pH емкость сорбентов падает и при pH менее 7 не превышает 0,5-1,0 ммоль/г.

Таблица 1.4 – Характеристика ионно-ситовых катионитов на основе гидроксидов марганца, титана, ниобия

Марка катионита	Химический состав катионита	Рабочая область pH	Полная обменная емкость, ммоль/г	Селективная емкость, ммоль/г
ИСМ-1	$\text{Li}_{0.87}\text{Mn}_{1.70}(\text{IV})\text{Mn}_{0.11}(\text{III})\text{O}_4$	6,0-12,5	0,9-6,0	0,8-4,0
ИСМ-1А	$\text{MnO}_{1.50}\text{OH}$	7,0-12,5	6,0-12,0	1,0-1,7
ИСМА-1	$\text{Li}_{0.66}\text{Mn}_{0.44}(\text{IV})\text{Mn}_{1.74}(\text{III})\text{Al}_{0.12}\text{O}_4$	3,0-12,5	1,0-5,5	1,0-4,5
ИСТ-1А	$\text{TiO}_{1.75}\text{OH}$	7,0-13,5	3,0-6,0	0,5-4,0
ИСН-1	$\text{Li}_{0.68}\text{NbO}_{2.45}(\text{OH})_{0.3}$	8,0-11,0	2,3-2,5	1,3-1,8
ИСНЦ-1	$\text{Li}_{0.68}\text{NbZr}_{0.25}\text{O}_{3.34}$	нет данных		2,4-2,6

В работе [37] подробно изучены процессы сорбции ионов разных элементов, включая ионы Li^+ , оксидами марганца (III, IV) с разными типами структур. Результаты этих исследований показывают, что оксиды марганца (III, IV) со структурой бернессита легко насыщаются ионами разных элементов, что удобно для его подготовки в качестве прекурсора при синтезе соединений с разными видами структур туннельного типа. Криптомелан, $\alpha\text{-MnO}_2$, может выступать как ионообменник для ионов щелочных металлов. Коэффициент селективности при бесконечно малой степени ионного обмена возрастает в последовательности: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{K}^+, \text{Rb}^+$, что свидетельствует о возможности очистки солей лития от примесей калия. Низкая селективность криптомелана к ионам Li^+ и Na^+ объяснена несоответствием размеров этих ионов размерам сечений каналов в структуре.

Аналогичные выводы сделаны при исследовании ионообменной сорбции ионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ , K^+ и Rb^+ на H^+ -форме криптомелана. При степени обмена ионов стремящейся к нулю, коэффициент разделения пары K^+/Na^+ составил $1,3 \cdot 10^3$. При высоких степенях обмена ионов эта величина будет значительно ниже, но останется существенно больше единицы.

Структура шпинели наиболее соответствует ионам Li^+ , но это не означает, что она окажется благоприятной для обратимого ионного обмена. Как было показано, сорбировать путем обмена ионы Li^+ способна только шпинель состава $(\text{Li})[\text{Li}_{0,33}\text{Mn}_{1,67}^{4+}]\text{O}_4$, в которой марганец находится исключительно в виде $\text{Mn}(\text{IV})$.

Сорбционный процесс на оксидах марганца (III, IV) не всегда можно отнести к типичному ионному обмену. Он может сопровождаться окислительно-восстановительной реакцией. Это – особенность соединений, содержащих Mn(III). В кислой среде происходит реакция диспропорционирования: $2\text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(II)}_{(p)} + \text{Mn(IV)}_{(тв)}$, то есть происходит частичное растворение оксида марганца (III, IV) за счет перехода ионов Mn^{2+} в раствор. Процесс диспропорционирования Mn(III) обнаружен для шпинелей, а также для других соединений марганца (III, IV).

Оксиды марганца (III, IV) являются неорганическими ионообменниками с повышенными кислотными свойствами. При проведении потенциометрического титрования катионитов на основе соединений Li–Mn–O и Li–Ti–O значения pK_1 составили $4,7 \pm 1,0$ и $5,8 \pm 1,0$ соответственно. Константа кислотности OH-групп Mn-шпинели на порядок выше, чем OH-групп соответствующего соединения титана. Повышение кислотности смещает протекание ионного обмена в область более низких значений pH, но и повышает устойчивость катионита в H-форме.

Таким образом, сорбционной способностью обладают оксиды марганца (III, IV) с разными типами структуры, а именно, со слоистыми, туннельными, шпинельными. Селективностью к ионам Li^+ могут обладать структуры, имеющие каналы малых размеров. Однако, это не означает, что туннельные структуры с каналами более крупных сечений не могут более избирательно поглощать ионы Li^+ . Причина этого заключается в том, что домены разных структур могут сочетаться в материале, который условно относят к индивидуальному типу структур.

Авторы работ [38-39] предложили проводить очистку литийсодержащих растворов от примесей на пористом композиционном углерод-углеродном материале, имеющего мезопористую структуру, модифицированном соединениями сурьмы (V). Очистка литийсодержащих растворов на селективном к ионам натрия и кальция сорбенте происходит с высокими динамическими показателями, в широком диапазоне pH от 3 до 12. Сорбент обладает высокой сорбционной способностью по отношению к ионам натрия и кальция, что позволяет получать соли лития высокой чистоты.

Другим направлением в синтезе сорбентов для сорбционного извлечения лития из рассолов является создание гранулированных материалов на основе двойного соединения $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al(OH)}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-Cl), которое при обработке водой способно отдавать часть хлорида лития без разрушения структуры и восстанавливать свой состав при обработке литийсодержащими растворами. Впервые это свойство было замечено американскими учеными, и на его основе созданы способы извлечения лития из рассолов [40-41]. В

заявленных патентах авторы формировали сорбент в порах макропористой анионообменной смолы, осаждая вначале $\text{Al}(\text{OH})_3$, затем, обрабатывая его раствором LiCl , получали ДГАЛ-Cl в микрокристаллическом состоянии. Содержание сорбента в композите смола-сорбент не превышало 50 %. Данные по емкости сорбента не приводятся, но рекомендуется проводить процесс сорбции-десорбции при температуре $> 313 \text{ K}$.

В России изучением методов синтеза сорбентов на основе ДГАЛ-Cl активно занимались сотрудники Института химии твердого тела и переработки минерального сырья СО РАН под руководством Н.П. Коцупало. Итоги многолетних исследований в этой области обобщены в монографии [7].

Как было показано в работах указанных исследователей, ДГАЛ-Cl, имеющий дефектную структуру, способен в зависимости от условий обработки его водой десорбировать хлорид лития в жидкую фазу либо полностью, либо частично. Причем частичная деинтеркаляция LiCl из ДГАЛ-Cl не приводит к нарушению структуры соединения. Последующая обработка препарата литийсодержащим рассолом сопровождается восстановлением первоначального состава соединения. Это свойство ДГАЛ-Cl с дефицитом лития в составе (определяющим его сорбционную емкость) обратимо восстанавливать свой первоначальный состав в рассолах, содержащих хлорид лития, послужило основанием для разработки способов синтеза сорбентов на основе ДГАЛ-Cl с разупорядоченной (дефектной) структурой. Разупорядоченную структуру ДГАЛ-Cl можно получить, либо при синтезе его в неравновесных условиях, либо кратковременным механохимическим (или термическим) воздействием на упорядоченную кристаллическую структуру соединения.

Среди множества неорганических литиевых сорбентов, включающих простые и смешанные оксигидраты элементов III-IV групп периодической системы, ДГАЛ-Cl по емкости в области pH от 4 до 6 не уступает известным сорбентам на основе оксидов марганца, титана и ниобия, но выигрывает в простоте синтеза, дешевизне и отсутствии необходимости использования минеральных кислот для элюирования лития. Порошковые сорбенты на основе ДГАЛ-Cl с дефектами в структуре и с дефицитом лития в составе могут использоваться для селективного извлечения лития из рассолов в режиме сорбции-десорбции с получением элюатов, представляющих собой практически чистые растворы хлорида лития.

Для практического использования любого неорганического сорбента необходимо гранулирование материала, например, с использованием связующего. Было показано, что

оптимальным связующим при создании сорбентов на основе ДГАЛ-С1 является поливинилхлорид (ПВХ) при его содержании в сорбенте 8-10 %.

Проведенные испытания извлечения лития из реальных рассолов показали, что гранулированные сорбенты на основе дефектного ДГАЛ-С1 являются высокоселективным и могут извлекать литий из рассолов высокой минерализации. Концентрация лития в элюате повышается по сравнению с его содержанием в исходном рассоле в 3-5 раз, а солевой фон снижается с 350 до 2 г/дм³. В работе [42] авторами предложен способ селективного сорбционного извлечения лития из рассолов путем контактирования его с гранулированным сорбентом на основе ДГАЛ-С1 при ступенчато-противоточном движении контактирующих фаз.

Органические ионообменные материалы

В ионообменных методах извлечения и отделения лития от других щелочных металлов используют сорбцию ионов металлов на катионитах с последующим элюированием растворами кислот или солей щелочных, а также щелочноземельных металлов.

При постоянной кислотности среды поглощение катионов сильнокислотным сульфокатионитом возрастает в следующем порядке: $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$, то есть с повышением ионного радиуса иона (табл. 1.5). При элюировании смеси этих элементов литий будет вымываться первым, а за ним будут вымываться остальные элементы.

Таблица 1.5 – Константы равновесий катионного обмена для сильнокислотного сульфокатионита Dowex-50x8 [43-46]

Ионная пара	Константа равновесия катионного обмена
$\text{Li}^+ - \text{H}^+$	0,79
$\text{Na}^+ - \text{H}^+$	1,4
$\text{NH}_4^+ - \text{H}^+$	1,9
$\text{K}^+ - \text{H}^+$	2,4
$\text{Rb}^+ - \text{H}^+$	3,0
$\text{Cs}^+ - \text{H}^+$	4,5

В таблице 1.6 приведены коэффициенты распределения щелочных металлов на сильнокислом катионите Био-Рад AG-50WX8 в зависимости от кислотности среды. Как видно из приведенных данных, коэффициенты распределения каждого элемента

уменьшаются с увеличением кислотности среды и это уменьшение слабо зависит от используемой кислоты.

Различие в средстве больше при малых кислотностях и уменьшается с ростом кислотности. Поэтому для элюирования обычно используют либо слабо-, либо среднекислотные растворы.

Таблица 1.6 – Коэффициенты распределения щелочных металлов в среде неорганических кислот на сильнокислотном катионообменнике Био-Рад AG-50WX8 [47]

Концентрация кислоты, моль/дм ³	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
HCl					
0,1	33,0	52,0	108,0	120,0	182,0
0,2	19,0	23,3	64,0	72,0	98,0
1,0	4,0	5,6	14,0	15,4	19,4
2,0	2,5	3,6	7,4	8,1	10,4
4,0	~1,0	~1,0	~1,0	~1,0	~1,0
HNO ₃					
0,1	33,1	54,0	99,0	118,0	143,0
0,2	18,6	29,4	53,0	65,0	81,0
1,0	4,0	6,3	11,4	13,4	16,8
2,0	2,5	3,4	5,7	6,6	7,6
4,0	1,1	1,3	2,6	2,9	3,4
H ₂ SO ₄					
0,1	43,0	81,0	133,0	143,0	175,0
0,2	23,2	47,7	86,0	91,0	103,0
1,0	5,8	8,9	19,4	21,3	24,7
2,0	3,0	3,7	7,4	8,3	9,1
4,0	1,1	1,7	2,9	3,1	3,5

Хроматографическое разделение щелочных металлов может происходить на катионитах в H⁺-форме в элютивном или в вытеснительном режиме. В первом случае в качестве элюентов используют растворы неорганических кислот. В табл. 1.7 и на рис. 1.3 приведены результаты отделения лития с применением различных катионообменников.

Возможно использование в качестве элюента раствора 0,5 моль/дм³ HNO₃. В этом случае получается более четкое разделение [48].

Таблица 1.7 – Отделение лития методом ионного обмена [8]

Катионит	Элюент	Отделяемые элементы
КУ-1	0,25 моль/дм ³ HCl	Другие щелочные металлы
КУ-2	0,01-0,02 моль/дм ³ HCl	Li вместе с Na, Mg, Ca, Al
КУ-2	0,25 моль/дм ³ HCl	Mg
КУ-2 с 4 % ДВБ	0,025-0,05 моль/дм ³ HCl	Другие щелочные металлы, Mg
КУ-2 с 20 % ДВБ	0,1 моль/дм ³ HCl	Na
Дауэкс-50WX8	1,0 моль/дм ³ HCl	Другие щелочные металлы
KPS	0,2 моль/дм ³ HCl	Другие щелочные металлы
KPS-200, F, K, KC	0,1 моль/дм ³ HCl	Na, K
L-150	0,1 моль/дм ³ HCl	Na, K
Амберлит CG-120	0,25 моль/дм ³ HCl	Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba

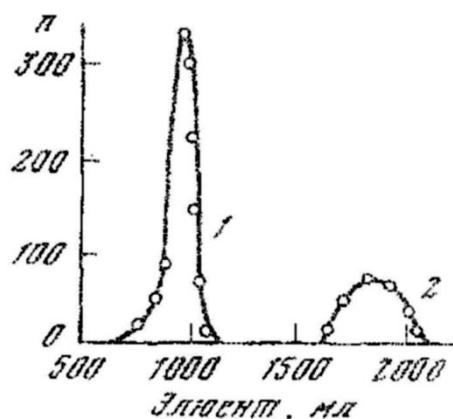


Рисунок 1.3 – Выходная кривая разделения лития (1) и натрия (2) на катионите КУ-2 с 20 % ДВБ. Элюент 0,1 моль/дм³ HCl, 30 г КУ-2, скорость пропускания 1 см³/мин [8]

Наибольшую трудность представляет отделение лития от натрия. В присутствии органических растворителей, таких, как этанол, метанол, ацетон, разница в константах равновесия между щелочными металлами и катионитом возрастает [13], что приводит к лучшему отделению лития. В качестве примера на рис.1.4 показаны кривые элюирования смеси лития, натрия и калия с использованием катионообменника Дауэкс-50WX8 [43]. С увеличением концентрации этанола пики щелочных металлов расходятся, и отделение лития получается более четкое.

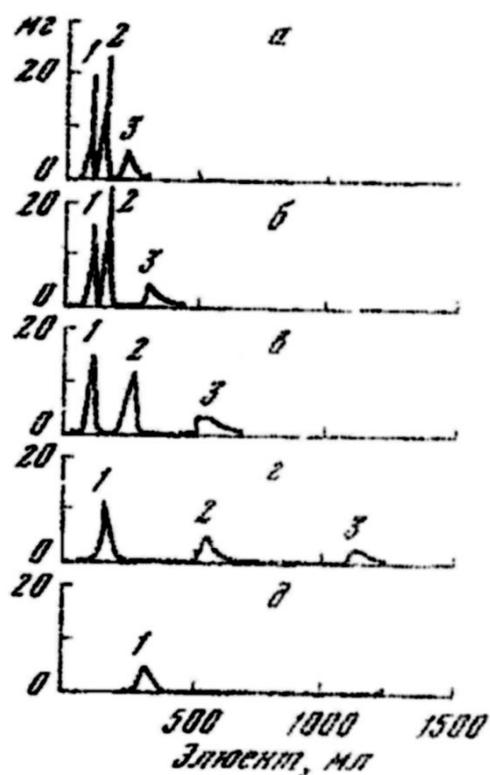


Рисунок 1.4 – Выходные кривые разделения смеси лития (1), натрия (2) и калия (3).
 Элюент $0,6 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$ с различным содержанием этанола, %: а - 0; б - 20; в - 40; г - 60;
 д - 80 [49]

В табл. 1.8 приведены используемые при ионообменном хроматографическом отделении лития элюенты, содержащие органические растворители.

При использовании метода вытеснительной хроматографии для отделения лития от натрия и калия в качестве элюентов используют аммонийные соли, либо соли щелочноземельных элементов. В этих условиях за ионами H^+ вымываются ионы Li^+ , а затем ионы Na^+ . Хотя выходные кривые лития и натрия несколько перекрываются, все же удается получить препараты лития с малым содержанием натрия [8].

Таблица 1.8 – Органические растворители, используемые для хроматографического отделения лития [8]

Элюент	Катионит
0,1 моль/дм ³ HCl в 60 %-ном метаноле	Эспатит-1
0,12 моль/дм ³ HCl в 80 %-ном метаноле	СДВ-3
0,2 моль/дм ³ HCl в 30 %-ном метаноле	Дауэкс-50 WX8
Смесь метанола с HCl (9:1)	Амберлит IR-120
0,2 моль/дм ³ HCl в 30 %-ном метаноле	КУ-2
0,6 моль/дм ³ HCl в 80 %-ном метаноле	Дуолит С-3
80 %-ный метанол	Синтетический цеолит 4А
0,5 моль/дм ³ HCl в 80 %-ном метаноле	Катекс S8
1 моль/дм ³ HCl в 70 %-ном этаноле	Био-Рад – AG-50 WX8
0,6 моль/дм ³ HCl в 60 %-ном этаноле	Дауэкс-50WX8
Смесь фенола, метанола и концентрированная HCl (1:2:1)	Амберлит IR-120
Водно-ацетоновые растворы различных концентраций, содержащие HCl	СДВ-3, AG-50WX8
0,14 моль/дм ³ HCl в 30 %-ном изопропанол	Амберлит CG-120

Фосфорнокислые катиониты с функциональной группой —PO(OH)₂ могут использоваться для отделения лития от других щелочных металлов методом фронтальной хроматографии, так как ионы лития не сорбируются катионитом в H⁺-форме и проходят в фильтрат. Все остальные щелочные металлы удерживаются катионитом в H⁺-форме [50-51].

При использовании карбоксильных катионитов ряд селективности ионов щелочных металлов имеет обратный по сравнению с другими катионитами порядок [52], так как литий образует более прочные комплексы, чем остальные щелочные металлы.

Методом фронтальной эксклюзионной хроматографии на сверхсшитом нанопористом полистирольном сорбенте NanoNet 381 исследована селективность разделения солей щелочных и щелочноземельных металлов, которая, в первую очередь, определяется различиями в размерах гидратированных ионов. Эти размеры уменьшаются в следующем порядке: Mg²⁺>Ca²⁺>Li⁺>K⁺. Однако, несмотря на значительные различия в радиусах гидратированных ионов, особенно K и Li, их разделение оказалось недостаточно эффективным [53].

Следует отметить, все перечисленные выше методы выделения лития применимы в большей степени для аналитических целей.

Для препаративного выделения лития ионный обмен на органических сорбентах может быть использован только в комплексных схемах. Так эффективность применения ионообменного метода показана [54-57] при выделении и извлечении щелочных и щелочноземельных металлов из высококонцентрированных подземных рассолов с применением комбинированных технологических схем, сочетающих в себе фракционную кристаллизацию и ионообменную сорбцию.

В результате вымораживания получается две фракции, содержащие микро- (Sr, Li, Rb) и макрокомпоненты (Na, K, Ca и другие). Фракцию, содержащую микрокомпоненты, пропускают через ионообменную колонну, заполненную катионитом КУ-2×8. Затем микрокомпоненты десорбируют соляной кислотой методом градиентного элюирования, что позволяет селективно выделить их из ионообменной колонки.

При препаративном выделении лития на сульфокатионитах эффективность очистки от других щелочных металлов может быть значительно повышена с использованием метода комплексообразовательной хроматографии.

В табл. 1.9 приведены значения логарифмов констант устойчивости щелочных элементов с наиболее известными комплексоном. Значительное различие в константах комплексообразования приводит к увеличению коэффициентов разделения лития с натрием более чем в 10 раз, а с калием более чем в 100 раз.

Таблица 1.9 – Логарифмы констант комплексообразования ионов щелочных металлов [58]

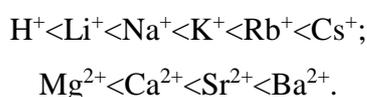
Ион	Комплексообразующее вещество	Логарифм константы комплексообразования
Li ⁺	НТА	2,45
	ЭДТА	2,90
	ДТПА	3,1
Na ⁺	НТА	1,20
	ЭДТА	1,84
K ⁺	НТА	0,6
	ЭДТА	0,8
	ДТПА	0,9

Здесь необходимо отметить, что рассмотренные методы ионной хроматографии не могут быть взяты за основу для решения прикладной задачи очистки литийсодержащих растворов, которой посвящена настоящая работа. Выделять литий из концентрированных растворов гидроксида, карбоната или гидрокарбоната лития методом ионной

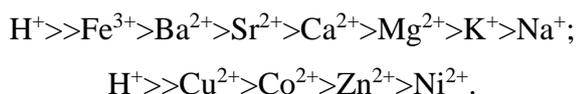
хроматографии в условиях периодического, малотоннажного производства представляется нецелесообразным. Более перспективным применением органических ионообменников может быть селективное выделение ряда примесей из растворов на фоне макроколичества лития.

Предположительно, для очистки солей лития от ионов щелочных металлов могут быть использованы слабокислотные катиониты фенольного типа (фенолформальдегидные, резорцинформальдегидные смолы) [59]. На смолах данного типа предпочтительно сорбируются катионы с наименьшей энергией гидратации, которая в ряду щелочных металлов убывает от лития к цезию: $Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$. Сорбция на фенольных сорбентах наиболее эффективно протекает в щелочных средах при $pH > 12$. Сорбированные металлы могут быть легко десорбированы разбавленными растворами кислот.

Несколько более легкой задачей является удаление примесей Mg^{2+} и Ca^{2+} . Для этой цели могут быть использованы сульфо- и карбоксильные катиониты, которые обладают повышенной селективностью к двухзарядным катионам, по сравнению с однозарядными [60]. Наибольшее распространение на практике получили сильнокислотные сульфокатиониты. Для данного вида ионитов характерно увеличение сродства при увеличении заряда сорбируемого иона: $H^+ < Ca^{2+} < Fe^{3+} < Th^{4+}$. Для ионов одного заряда сродство возрастает с увеличением размера иона:

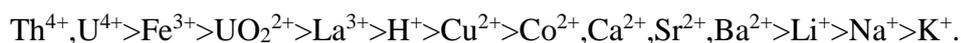


Для слабокислотных карбоксильных катионитов ряды селективности имеют вид:



Приведенные данные показывают, что карбоксильные катиониты могут быть использованы для извлечения щелочноземельных и переходных металлов.

Для селективного извлечения из растворов ионов переходных металлов наиболее перспективными являются среднекислотные фосфорнокислые катиониты. Ряд селективности для сорбентов данного типа выглядит следующим образом:



Авторы работы [17] исследовали возможность извлечения лития из минеральных вод, для этого они применяли сорбционные колонки, заполненные смолой Амберлит IR-120. Для десорбции использовали смесь 30 % этилового спирта и 0,2 н соляной кислоты. Для отделения от других металлов рекомендована смола KPS-200. Наибольший эффект

извлечения получался при отделении большого количества лития от малых количеств калия и натрия.

Результаты исследований [61] также показали возможность очистки раствора хлорида лития от примесей ряда цветных металлов (Cu, Co и др.) с использованием винилпиридиновых анионитов серии AXIONIT VPA производства ЗАО «Аксион-РДМ».

Известен способ очистки хлорида лития [62], включающий получение хлорида лития методом растворения его в деионизованной воде и непрерывную сорбционную очистку, которую проводят со скоростью 1,5-6,0 мл/см² мин при температуре от 10 до 40 °С, где в качестве сорбента используют винилпиридиновый амфолит или аминофосфоновые смолы хелатного типа (например, Purolite S940). Данный способ характеризуется глубокой очисткой раствора хлорида лития от кальция и магния.

Способ очистки хлорида лития от примесей [63] включает сорбционную очистку раствора хлорида лития на катионообменной смоле на основе сшитого макропористого полистирола с введенными в матрицу полимера слабокислотными иминодиацетатными группами (Lewatit TP 208). Выбор данного сорбента, который обладает стойкостью в широком диапазоне pH, позволяет избежать загрязнения очищаемого раствора. Экспериментально выбранные pH раствора хлорида лития (содержание гидроксил-иона OH⁻ в пределах 0,0002-0,0050 моль/дм³) и скоростные режимы (линейная скорость пропускания 3-20 м/час) позволяют получать соль хлорида лития высокого качества и повысить срок эксплуатации используемой смолы.

Авторами патента [64] был предложен способ получения особо чистого карбоната лития, который включал несколько стадий:

- бикарбонизация водного раствора карбоната лития углекислым газом при перемешивании;
- фильтрация раствора бикарбоната лития;
- очистка на ионообменной смоле;
- дебикарбонизация;
- отделение карбоната лития и промывка горячей водой;
- сушка карбоната лития.

Особенностями предложенного способа являются проведение предварительной механоактивации карбоната лития; осуществление бикарбонизации при температуре от 5 до 25 °С и давлении до 0,5 атм. Следует отметить, что процессы бикарбонизации и очистки на катионообменной смоле ведут при одинаковой температуре, очистку раствора бикарбоната лития проводят на синтетических катионообменных смолах на основе

винилпиридиновых соединений (винилпиридиновой катионообменной смоле ВПК, допускается и катионообменная смола марки Purolite S940 или Lewatit TP 208) в Li^+ -форме.

В результате проведенных экспериментов качество карбоната лития по основному веществу улучшилось, а содержание примесей уменьшилось от 10 до 100 раз. Согласно утверждению авторов по предлагаемому способу очистки, можно получить карбонат лития высокой чистоты – не менее 99,99 %.

Таким образом, при использовании селективных сорбентов удастся добиться высоких коэффициентов очистки от ряда химических примесей, находящихся в растворенном виде в следовых количествах (совместное удаление примесей).

В связи с тем, что примеси продуктов коррозии аппаратуры Fe, Ni, Cu, Cr, Mn в нейтральных и слабощелочных средах в основном находятся в нерастворимой форме – в виде коллоидов или взвесей их гидроксидов использование методов ионного обмена для очистки солей лития от данных загрязнений весьма ограничена. Для решения данной задачи наиболее перспективно использование мембранных методов, которые подробно будут рассмотрены в следующем разделе.

1.3.4. Мембранные методы

Мембранные методы очистки основаны на преимущественной проницаемости одного или нескольких компонентов жидкой или коллоидной системы через полупроницаемую разделительную перегородку – мембрану (Рис. 1.5).

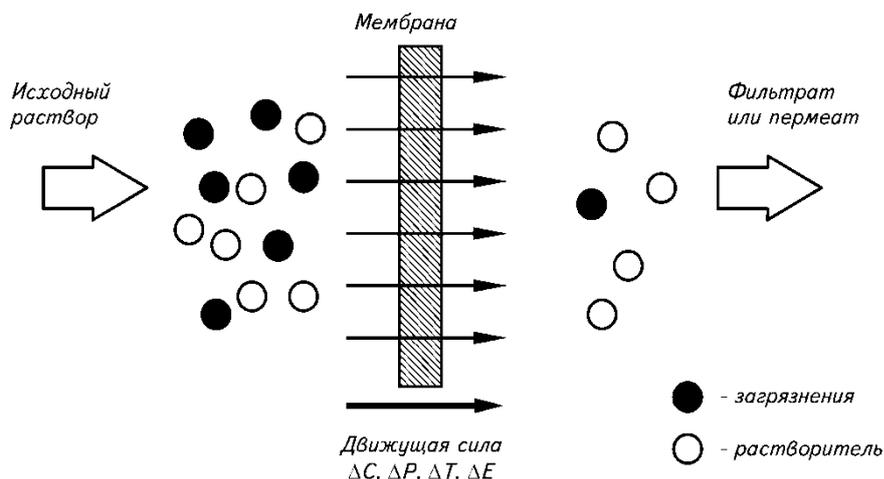


Рисунок 1.5 – Схема процесса мембранного разделения

В процессе мембранного разделения образуется два потока: очищенная вода (пермеат) и концентрат, содержащий все задержанные примеси. По типу движущей силы мембранные процессы разделяются на баромембранные (движущая сила – разность давлений по обе стороны мембраны) и электромембранные (движущая сила – разность электрических потенциалов по обе стороны мембраны).

Баромембранные процессы различаются размером пор применяемых мембран, рабочим давлением и, соответственно, размером задерживаемых частиц. Известно пять видов баромембранных процессов: макрофильтрация, микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос.

Классификация баромембранных процессов по размеру задерживаемых частиц приведена в табл. 1.10 [65].

Таблица 1.10 – Основные характеристики баромембранных методов очистки

Наименование баромембранного метода	Рабочее давление, атм	Размер пор, мкм	Тип задерживаемых частиц
Макрофильтрация	0,2–1,0	10–100	Взвешенные частицы
Микрофильтрация	0,1–2,0	0,1–1,0	Взвешенные частицы, коллоиды, бактерии
Ультрафильтрация	0,5–5,0	0,01–0,1	Коллоиды, макромолекулы ($M > 1000$), вирусы
Нанофильтрация	7–15	от 0,001 до 0,01	Молекулы ($M > 300$) и многозарядные ионы
Обратный осмос	7–70	0,001–0,0001	Одно- и многозарядные ионы

По механизму разделения мембранные процессы могут быть условно разделены на два класса, различающиеся по размерам извлекаемых частиц. Макро-, микро- и ультрафильтрация удаляют механические частицы и крупные молекулы полимеров по ситовому механизму разделения и относятся к механическим процессам. При нанофильтрации и обратном осмосе из раствора извлекаются молекулы или ионы растворенных солей, то есть разделение происходит по диффузионному механизму на молекулярном уровне.

Основным показателем эффективности мембранного разделения является величина степени задержания или селективности (S , %) мембраны:

$$S = \left(1 - \frac{C_{\Phi}}{C_0}\right) \cdot 100 \quad (1.8)$$

где C_{Φ} – концентрация растворенного вещества в исходном растворе;
 C_0 – концентрация растворенного вещества в фильтрате.

У мембран с высокой задерживающей способностью показатель селективности приближается к 100 %.

Для изготовления мембран применяются как органические полимерные материалы, так и неорганические вещества. В качестве органических полимеров используют ацетаты целлюлозы, ароматические полиамиды, полисульфонамид, полиэтилен, полипропилен, фторопласты, полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиакрилонитрил (ПАН) и др. Неорганические мембраны изготавливают, в основном, из керамических и металлокерамических материалов, порошков металлов, графита и др. Характеристики мембран различного типа приведены в табл. 1.11.

Таблица 1.11 – Характеристики полимерных и неорганических мембран

Характеристика мембраны	Тип мембраны	
	Полимерная	Неорганическая
Рабочий диапазон рН	2–12	0–14
Максимальная температура, °С	до +50	свыше +100
Радиационная стойкость, Гр	105–106	более 108
Стоимость, долл./м ²	100–300	1500–2000

Представленные данные показывают, что неорганические мембраны, по сравнению с органическими полимерными, обладают повышенной химической, термической и радиационной стойкостью. Кроме того, неорганические мембраны механически более стойки и долговечны. К достоинствам полимерных мембран относятся их более высокая удельная производительность, а также более низкая стоимость.

В работах [66-67] была показана эффективность процессов микро- и нанофильтрации для очистки раствора хлорида лития от примесей продуктов коррозии, находящихся в нерастворимой форме (коллоидном, псевдоколлоидном или грубодисперсном состоянии). Степень задержания ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{3+} превысила 95 %.

Таким образом, мембранные методы являются весьма перспективными для решения задачи очистки растворов солей лития от примесей. Для удаления примесей в нерастворимой форме – гидроксидов переходных металлов могут быть использованы микро- и ультрафильтрация, а для удаления примесей многозарядных ионов – нанофильтрация.

1.4. Выводы из литературного обзора и постановка задач исследования

Проведенный анализ научно-технической и патентной литературы показал, что литийсодержащие водно-хвостовые растворы (ЛВХР) образующиеся в процессе термодиффузионной технологии утилизации гидрида лития представляют собой водные растворы гидроксида лития, содержащие различные химические примеси, как в растворимой, так и в нерастворимой форме. К растворимым примесям относятся, в первую очередь щелочные металлы (натрий, калий), кальций, магний, цинк, кремний. Нерастворимые примеси в виде осадков, взвесей и коллоидных частиц представлены, в основном гидроксидами и карбонатами продуктов коррозии аппаратуры (железо, хром, никель, алюминий), кремниевой кислотой. Сложный химический и дисперсный состав ЛВХР определяет необходимость использования целого комплекса химических и физико-химических методов для выделения и глубокой очистки лития от всех присутствующих примесей.

На основании имеющихся литературных данных для очистки растворов LiOH от примесей натрия и калия наиболее целесообразно использовать метод карбонизации-декарбонизации (метод Труста). При проведении данного процесса происходит эффективное отделение лития от трудноудаляемых примесей щелочных металлов. Для отделения лития от примесей магния, щелочноземельных и цветных металлов достаточно перспективным является сорбционный метод с использованием комплексообразующих ионообменных смол, на которых протекает селективная сорбция вышеперечисленных примесей, в то время, как литий практически не сорбируется и переходит в фильтрат. Для отделения основной части грубодисперсных нерастворимых примесей могут быть использованы методы отстоя и механической фильтрации. Для удаления мелкодисперсных и коллоидных форм примесей (кремния, алюминия и др.) наиболее перспективным представляется использование метода ультрафильтрации на керамических мембранах.

Хотя вышеуказанные способы достаточно подробно описаны в литературе, применительно к задаче выделения и глубокой очистки лития из многокомпонентных гетерогенных систем, в которых относятся ЛВХР эти методы до настоящего времени не использовались.

Для разработки принципиальной технологической схемы процесса извлечения и очистки лития из ЛВХР необходимо также обосновать выбор соединений лития, пригодных для длительного хранения и получения металлического лития. К таким соединениям, согласно проведенного литературного обзора относятся карбонат и хлорид лития

соответственно. Кроме того, очень важным при разработке технологии является выбор конструкционных материалов устойчивых в характерных технологических средах и пригодных для изготовления основного технологического оборудования.

На основании проведенного литературного обзора были сформулированы следующие **задачи исследования**:

1. Определить формы нахождения примесей щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, магния, алюминия и кремния в ЛВХР.
2. Предложить и экспериментально проверить методы очистки лития от всех контролируемых примесей в зависимости от формы их нахождения в ЛВХР.
3. Разработать принципиальную технологическую схему процесса получения из ЛВХР высокочистых карбоната и хлорида лития.
4. Провести испытания разработанной технологической схемы в лабораторных условиях, определить оптимальные условия проведения всех стадий процесса, составить материальный баланс по литию.
5. Изучить коррозионную стойкость различных конструкционных материалов в характерных технологических средах и провести выбор материалов, пригодных для изготовления основного технологического оборудования.
6. На основании полученных результатов подготовить техническое задание на проектирование опытно-промышленной установки переработки ЛВХР для получения высокочистого карбоната и хлорида лития.

Глава 2. Методическая часть

2.1. Методика приготовления модельных растворов

2.1.1. Химические реактивы и материалы

При выполнении настоящей работы использовали следующие реактивы фирм «Реахим» и ЗАО «Вектон»:

- гидроксид лития $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки «ч» [68];
- карбонат лития Li_2CO_3 марки «х.ч.» [69];
- нитрат натрия NaNO_3 марки «ч.д.а.» [70];
- нитрат калия KNO_3 марки «ч.д.а.» [71];
- нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» [72];
- нитрат магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» [73];
- сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.» [74];
- нитрат меди $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.» [75];
- нитрат цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.» [76];
- нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» [77];
- нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» [78];
- нитрат хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» [79];
- хлорид марганца $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» [80];
- хлорид аммония NH_4Cl марки «ч» [81];
- азотная кислота HNO_3 марки «о.с.ч.» [82];
- соляная кислота HCl марки «о.с.ч.» [83];
- нитрат лития $\text{LiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» [84];
- гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 марки «ч.д.а.» [85].

Исследования проводили с использованием лабораторной мерной посуды [86].

Требования, предъявляемые техническими условиями к основным, использовавшимся в работе, исходным реактивам – гидроксиду лития водному марки «ч» по [68] и карбонату лития марки «х.ч.» по [69] представлены в табл. 2.1 и табл. 2.2 соответственно.

Таблица 2.1 – Требования, предъявляемые к гидроксиду лития 1-водному марки «ч» по [68]

Контролируемый параметр		Значение
Массовая доля гидроксида лития (LiOH), % масс., не менее		54,5
Массовая доля примеси, % масс., не более	Нитратов (NO ₃ ⁻)	1·10 ⁻³
	Сульфатов (SO ₄ ²⁻)	3·10 ⁻³
	Карбонатов (CO ₃ ²⁻)	4·10 ⁻¹
	Фосфатов (PO ₄ ³⁻)	1·10 ⁻³
	Хлоридов (Cl ⁻)	5·10 ⁻³
	Алюминия (Al)	3·10 ⁻³
	Бария (Ba)	1·10 ⁻²
	Железа (Fe)	1·10 ⁻³
	Кальция (Ca)	1·10 ⁻³
	Магния (Mg)	1·10 ⁻³
	Тяжелых металлов сероводородной группы (Pb)	1·10 ⁻³
	Щелочных металлов (Na + K)	2·10 ⁻³
Кремнекислоты (SiO ₂)	1·10 ⁻²	

Таблица 2.2 – Требования, предъявляемые к карбонату лития марки «х.ч.» [69]

Контролируемый параметр		Значение
Массовая доля карбоната лития (Li ₂ CO ₃), % масс., не менее		99,0
Массовая доля примеси, % масс., не более	Нитрата (NO ₃ ⁻)	1·10 ⁻³
	Сульфата (SO ₄ ²⁻)	5·10 ⁻³
	Фосфата (PO ₄ ³⁻)	2·10 ⁻³
	Хлорида (Cl ⁻)	2·10 ⁻³
	Железа (Fe)	1·10 ⁻³
	Магния (Mg)	1·10 ⁻³
	Кальция (Ca)	3·10 ⁻³
	Тяжелых металлов сероводородной группы (Pb)	1·10 ⁻³
	Щелочных металлов (Na + K)	5·10 ⁻³

2.1.2. Методика приготовления растворов

Раствор, имитирующей ЛВХР установок утилизации гидрида лития

Для получения раствора, имитирующего ЛВХР, готовили водный раствор гидроксида лития с концентрацией около 40 г/дм^3 (10 г/дм^3 по литию), содержащий примеси Na, Mg, Si, K, Ca в количестве $0,01 \text{ г/дм}^3$ каждого и примеси Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn в количестве $0,1 \text{ г/дм}^3$ каждого, что отвечает содержанию каждой примеси 0,1 и 1,0 % масс. соответственно в смеси элементов Li, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn.

Для приготовления имитационного раствора использовали следующие реактивы: LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)_2 , $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (активная двуокись титана), активная кремнекислота ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Все вышеперечисленные реагенты имели квалификацию «ч.д.а.» или «х.ч.».

Раствор готовили следующим образом: в 5 дм^3 дистиллированной воды растворяли рассчитанные навески сухих LiOH, NaOH и KOH до получения прозрачного раствора. В отдельном стакане ($0,5 \text{ дм}^3$) растворяли в воде навески соответствующих солей Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn и Mg. В полученный раствор при перемешивании постепенно добавляли 1 %-ный раствор LiOH до достижения pH около 8. Образовавшиеся осадки переносили на бумажный фильтр и несколько раз промывали дистиллированной водой для отмытки от растворимых солей. После этого осадок с фильтра количественно переносили в раствор смеси LiOH, NaOH и KOH. Туда же вносили навески мелкодисперсной двуокиси титана и кремнекислоты. Полученную смесь переносили в полиэтиленовую емкость объемом 12 дм^3 , разбавляли водой до получения расчетной концентрации по литию около 10 г/дм^3 и перемешивали механической мешалкой в течение 3 суток для установления равновесия химических форм компонентов в растворе. Полученная смесь представляет собой суспензию темно-коричневого цвета. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в фильтрате электропроводность, pH и массовую концентрацию лития и примесных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Раствор хлорида лития LiCl

Раствор хлорида лития LiCl готовили путем растворения точной навески карбоната лития Li_2CO_3 в водном растворе соляной кислоты с молярной концентрацией $11,73 \text{ моль/дм}^3$. Объем соляной кислоты, требуемый для перевода карбоната лития в хлорид, рассчитывали в соответствии с уравнением реакции (1.7).

Растворы гидрокарбоната лития

Растворы гидрокарбоната лития получали путем пропускания углекислого газа через водную суспензию карбоната лития в соответствии с уравнением реакции (1.4). Расчет массы навески карбоната лития, необходимой для получения растворов гидрокарбоната лития требуемой массовой концентрации, осуществляли по формуле:

$$m(Li_2CO_3) = \frac{C(Li) \cdot V_{p-ра} \cdot M_r(Li_2CO_3)}{2 \cdot A_r(Li)}, \quad (2.1)$$

- где: $C(Li)$ – требуемая массовая концентрация лития в растворе, г/дм³;
 $V_{p-ра}$ – объем раствора, дм³;
 2 – стехиометрический коэффициент;
 $A_r(Li)$ – атомная масса лития, г/моль;
 $M_r(Li_2CO_3)$ – молекулярная масса карбоната лития, г/моль.

Рассчитанную по формуле (2.1) навеску соли карбоната лития помещали в пластиковый цилиндр (номинальный объем 250 см³, внутренний диаметр 40 мм), заливали 200 см³ дистиллированной воды и перемешивали с помощью мешалки лопастного типа со скоростью 250 об/мин в течение 5 мин. Затем перемешивание останавливали и через 10 мин измеряли pH и электропроводность осветленной части суспензии.

Затем через суспензию карбоната лития пропускали углекислый газ из баллона с редуктором. Расход углекислого газа, который контролировали ротаметром составлял 80 дм³/ч. Для увеличения интенсивности взаимодействия углекислого газа с карбонатом лития одновременно с пропуском углекислого газа проводили механическое перемешивание с помощью мешалки лопастного типа со скоростью 250 об/мин. Схема лабораторной установки для получения раствора гидрокарбоната лития представлена на рис. 2.1.

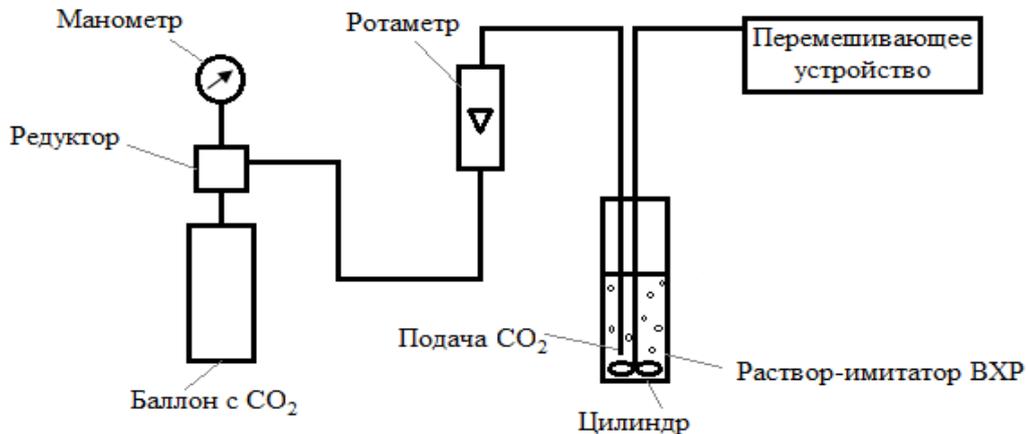


Рисунок 2.1 – Лабораторная установка карбонизации

После окончания пропускания углекислого газа, проводили фильтрацию раствора через бумажный фильтр «синяя лента» для удаления не растворившихся частиц карбоната лития. В растворе после фильтрации определяли массовую концентрацию лития масс-спектрометрическим методом.

Полученные растворы гидрокарбоната лития помещали в конические стеклянные колбы и закрывали резиновой пробкой. Периодически в процессе хранения растворов осуществляли контроль величин рН и электропроводности. Визуально контролировали прозрачность растворов, фиксируя момент появления осадка карбоната лития в растворе.

2.2. Методика осадительных методов получения и очистки карбоната лития

Карбонат лития получали при пропускании углекислого газа через имитационный раствор в соответствии с уравнением реакции (1.2). Первичную карбонизацию раствора углекислым газом проводили в пластиковом цилиндре (номинальный объем 2000 см³, диаметр 80 мм), подачу углекислого газа осуществляли из баллона с редуктором через силиконовый шланг с внутренним диаметром 7 мм. Высота столба раствора в цилиндре составляла около 200 мм. Углекислый газ подавали через диспергатор в виде пористого керамического цилиндра диаметром 12 мм и высотой 25 мм, погруженный на глубину 10 мм от дна. Для контроля количества газа, прошедшего через раствор гидроксида лития, использовали барабанный газовый счетчик типа ГСБ с жидкостным затвором. По показаниям газового счетчика был откалиброван поплавковый манометр. Для увеличения интенсивности взаимодействия углекислого газа с гидроксидом лития одновременно с пропусканием углекислого газа проводили механическое перемешивание с помощью мешалки лопастного типа со скоростью 250 об/мин. Схема лабораторной установки для получения карбоната лития представлена на рис. 2.1.

Контроль процесса осуществляли по изменению величины электропроводности и значения рН раствора с помощью лабораторного комбинированного рН-метра/иономера Seven Multi компании «Mettler toledo». Момент окончания процесса определяли по выходу значения электропроводности на стационарное значение.

После окончания пропускания необходимого объема углекислого газа, проводили фильтрацию маточного раствора под вакуумом через предварительно взвешенный фильтр «синяя лента», который помещали на керамическую воронку. Фильтрат собирали в стеклянной колбе Бюхнера, определяли его объем. Фильтр сушили в сушильном шкафу при температуре 80 °С до постоянной массы. Полученный фильтрат упаривали на

электрической плитке, затем концентрированный раствор переносили в керамическую чашку и сушили в сушильном шкафу при температуре 110 °С до постоянной массы.

Оставшийся в цилиндре влажный осадок количественно переносили на фильтр «синяя лента» и сушили на фильтре в сушильном шкафу при температуре 110 °С до постоянной массы. Массу осадка контролировали каждые 2 ч.

Осадок после сушки и отбора пробы подвергали вторичной карбонизации в соответствии с уравнением реакции (1.4). Для этого готовили суспензию карбоната лития путем смешения оставшейся навески осадка Li_2CO_3 , полученного на стадии первичной карбонизации, с деионизованной водой. Требуемый объем воды определяли, исходя из расчета получения насыщенного раствора гидрокарбоната лития (с массовой концентрацией лития около 8 г/дм³).

Барботаж суспензии карбоната лития углекислым газом осуществляли при комнатной температуре аналогично вышеописанному процессу. Скорость вращения мешалки составляла 100 об/мин. Контроль процесса осуществляли по изменению величины электропроводности и значения рН раствора, кроме того определяли высоту не растворившегося осадка карбоната лития, а также концентрацию лития в растворе (отбором проб с верхней отстоявшейся части суспензии, при этом подачу углекислого газа временно прекращали). Момент окончания процесса определяли по выходу значения электропроводности на стационарное значение, что соответствовало практически полному растворению карбоната лития.

После окончания пропускания углекислого газа, проводили фильтрацию маточного раствора под вакуумом через фильтр «синяя лента», который помещали на керамическую воронку. Осадок сушили на фильтре в сушильном шкафу при температуре 110 °С до постоянной массы.

Раствор гидрокарбоната лития после фильтрации и отбора проб подвергали кипячению на электрической плитке в течение 2,5 – 3,0 ч. Об окончании процесса разложения гидрокарбоната лития судили по прекращению выделения пузырей углекислого газа. Затем проводили разделение фаз методом фильтрации под вакуумом. Осадок сушили на фильтре в сушильном шкафу при температуре 110 °С до постоянной массы.

Полученный фильтрат (после кипячения раствора гидрокарбоната лития) упаривали на плитке по объему в два раза. Затем проводили разделение фаз методом фильтрации под вакуумом. Осадок сушили на фильтре в сушильном шкафу при температуре 110 °С до постоянной массы.

На всех стадиях технологического процесса измеряли объем фильтрата и массу полученных осадков. От фильтратов и осадков отбирали пробы для определения содержания лития и примесных элементов методом ИСП-МС. Фазовый состав полученных осадков определяли методом рентгенофазового анализа (РФА).

2.3. Методика проведения сорбционных экспериментов

2.3.1. Подготовка ионитов к работе

Для перевода ионитов в водородную форму проводили двукратную обработку навески ионита водным раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 2,0 моль/дм³ при соотношении твердой и жидкой фаз 1: 3 в течение 24 ч в статическом режиме. Перемешивание твердой и жидкой фаз осуществляли с помощью магнитной мешалки. Затем иониты промывали дистиллированной водой до достижения в фильтрате значения рН среды от 4 до 5 и сушили на воздухе при температуре 60 °С до постоянной массы.

Перевод ионитов в аммониевую форму проводили путем последовательной обработки набухшего ионита, помещенного в сорбционную колонку раствором HNO₃ с концентрацией 3 моль/дм³, дистиллированной водой и раствором NH₄NO₃ с концентрацией 0,5 моль/дм³, рН = 9,5 (подщелачивание аммиаком) до выравнивания рН на входе и выходе колонки. Затем колонку промывали дистиллированной водой до рН = 7,5, сорбент выгружали из колонки и сушили на воздухе при температуре 60 °С до постоянной массы.

2.3.2. Определение физических свойств ионитов

Определение насыпной плотности проводили путем взвешивания пробы воздушно-сухого ионита и измерения его объема с помощью мерного цилиндра [87]. Насыпную плотность (d), г/см³, вычисляли по формуле:

$$d = \frac{m_c}{V_c}, \quad (2.2)$$

где: m_c – масса сорбента, г;
 V_c – объем сорбента, см³.

Определение набухаемости ионита проводили в статических условиях путем установления относительного изменения объема ионита при переводе его из воздушно-сухого состояния в набухшее [87]. Высушивание ионита проводили при температуре 80 °С до достижения постоянной массы. Набухание ионита проводили при его помещении в

дистиллированную воду с выдержкой в течение не менее 24 ч. Изменение объёма оценивали по шкале мерного цилиндра. Набухание (H), %, вычисляли по формуле:

$$H = \frac{V_{\text{наб}} - V_{\text{исх}}}{V_{\text{исх}}} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где: $V_{\text{исх}}$ – объём сухого ионита, см³;
 $V_{\text{наб}}$ – объём набухшего ионита, см³.

Определение гранулометрического состава ионита осуществляли путем сухого отсева на фракции с использованием набора стандартных сит с размером отверстий 0,2; 0,4; 0,63; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 мм. Навеску сорбента высыпали на середину верхнего сита и просеивали в течение 10 минут, затем измеряли массу каждой полученной фракции (остатка на сите) [87]. Долю каждой фракции X , %, вычисляли по формуле:

$$X = \frac{m}{m_{\text{общ}}} \cdot 100, \quad (2.4)$$

где: m – масса сорбента, оставшегося на сите после просеивания, г;
 $m_{\text{общ}}$ – масса сорбента до просеивания, г.

2.3.3. Методика проведения сорбционных экспериментов в статическом режиме

Сорбцию исследуемых элементов в статических условиях проводили путем перемешивания навески воздушно-сухого ионита массой от 0,05 г до 0,1 г, взвешенной с точностью 0,001 г с аликвотой водного раствора объемом от 10 до 20 см³ (соотношение твердой и жидкой фаз от 1:200 до 1:400) на перемешивающем устройстве в течение 24 ч. Было установлено, что при данном времени контакта фаз обеспечивается достижение сорбционного равновесия для исследованных сорбентов. После окончания процесса сорбции твердую и жидкую фазу разделяли методом декантации и проводили измерение массовой концентрации исследуемого элемента в растворе масс-спектрометрическим методом.

По результатам анализа растворов определяли значения коэффициентов распределения (K_d) сорбируемого элемента, см³/г, коэффициентов разделения (α) пары примесного элемента (El) – Li, статической обменной емкости (COE), мг/г (ммоль/г) и полной статической обменной емкости (PCOE), мг/г (ммоль/г) по формулам:

$$K_d = \frac{c_0 - c_{\infty}}{c_{\infty}} \cdot \frac{V}{m_c}, \quad (2.5)$$

$$\alpha = \frac{K(El)}{K(Li)} \quad (2.6)$$

$$\text{СОЕ} = (C_0 - C_\infty) \cdot \frac{V}{m_c} \quad (2.7)$$

- где: C_0, C_∞ – исходная и равновесная концентрация сорбируемого элемента в растворе, мг/см³ (ммоль/см³);
- V – объем жидкой фазы, см³;
- m_c – масса сорбента, г;
- $K(El), K(Li)$ – коэффициент распределения сорбируемого элемента и лития соответственно.

Значение ПСОЕ определяли по графику зависимости СОЕ от концентрации извлекаемого компонента в исходном растворе. Значение ПСОЕ соответствует максимальному значению СОЕ, которое не изменяется с ростом концентрации компонента в исходном растворе. Для получения статистически достоверных результатов проводили не менее трех параллельных экспериментов.

2.3.4. Методика проведения сорбционных экспериментов в динамическом режиме

Сорбцию различных элементов в динамических условиях проводили путем пропускания исходного раствора через сорбционную колонку, заполненную набухшим ионитом. Подачу растворов проводили при помощи перистальтического насоса в направлении сверху – вниз. Фильтраты после колонки собирали по фракциям, измеряли объем и анализировали на содержание сорбируемого элемента. По результатам анализа фильтратов определяли значения емкости до проскока (ЕДП) и полной динамической емкости (ПДЕ) после выравнивания концентрации на входе и выходе из колонки.

2.4. Методика изучения кинетики сорбции

При изучении кинетики сорбции определяли зависимость степени обмена (F) от времени (t). Для этого в стеклянный термостатированный при температуре $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ стакан помещали аликвоту раствора и навеску воздушно-сухого ионита и перемешивали смесь при помощи магнитной мешалки. Через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора и анализировали концентрацию сорбируемого элемента. По полученным данным вычисляли степень обмена F по формуле:

$$F = \frac{a_t}{a_\infty} = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty}, \quad (2.8)$$

- где: a_t – емкость ионита в момент времени t , мг/г;
 a_∞ – емкость ионита при окончании сорбции, мг/г;
 C_0 – массовая концентрация извлекаемого компонента в растворе в начальный момент времени, мг/дм³;
 C_t – массовая концентрация извлекаемого компонента в растворе в момент времени t , мг/дм³;
 C_∞ – равновесная массовая концентрация извлекаемого компонента в растворе, мг/дм³.

По полученным экспериментальным данным рассчитывали время полуобмена ($\tau_{1/2}$) при $F=0,5$. Значение $\tau_{1/2}$ использовали для расчета максимальной скорости пропускания раствора через сорбционную колонну в динамическом режиме (Q). При условии, что для достижения равновесной сорбции достаточно обеспечить время контакта сорбента с раствором равное $10 \cdot \tau_{1/2}$ значение Q , выраженное в колоночных объемах в час (к.о./ч) рассчитывают по формуле:

$$Q = \frac{1}{10 \cdot \tau_{1/2}}, \quad (2.9)$$

- где: $\tau_{1/2}$ – время полуобмена, ч.

2.5. Методика ультрафильтрационной очистки растворов

Исследование очистки растворов от взвешенных и коллоидных частиц проводили на лабораторной установке, состоящей из ультрафильтрационного модуля, циркуляционного насоса и емкостей исходного раствора и сбора фильтрата. Ультрафильтрационный модуль содержал трубчатый керамический элемент с размером пор 0,05 мкм производства компании «MEMBRAFLOW GmbH», помещенный в металлический корпус с патрубками для входа и выхода исходного раствора и выхода фильтрата. Ультрафильтрационный модуль в разобранном виде изображен на рис. 2.2.



Рисунок 2.2 – Ультрафильтрационный модуль (в разобранном виде)

Очистку проводили путем пропускания исходного раствора через внутренний канал керамического элемента в режиме циркуляции. Фильтрат отводили через боковой штуцер в отдельную емкость, концентрат (сгущенная суспензия осадков) накапливалась в исходной емкости.

2.6. Методы анализов и измерений

Измерение массы сорбционных материалов и химических реактивов проводили с помощью весов марки Sartorius LP 3200 D: наименьший предел взвешивания – 0,1 г, наибольший предел взвешивания – 3200 г, дискретность – 0,001 г.

Измерение значений pH растворов проводили при помощи лабораторного pH-метра Seven Multi компании «Mettler toledo»: пределы определения значения pH – от 0 до 14, точность измерения $\pm 0,002$ pH (20 °C).

Перемешивание растворов при их приготовлении осуществляли с использованием магнитной мешалки и механической мешалки лопастного типа «Турбула».

Для отбора проб и приготовления растворов применяли одноканальные дозаторы переменного объема НПО «ЭКРОС» с диапазоном объемов дозирования от 1 до 5 см³ и от 2 до 10 см³ (второй класс точности).

Масс-спектрометрический анализ выполняли на ICP масс-спектрометре Agilent 7500 со специализированным прикладным программным обеспечением ChemStation в соответствии с аттестованной методикой измерения [88]. Диапазон измеряемых массовых концентраций от 0,1 до 10 мг/дм³. Погрешность метода 10 %.

Атомно-эмиссионный метод использовали для определения концентрации щелочных металлов в водных растворах. Измерения проводили на спектрометре SOLAAR S4 с использованием программного обеспечения SOLAAR S4. Оптическая

система спектрометра включает в себя двухлучевую оптическую схему Стокдейла, монохроматор Эберта. Методика измерения была разработана в ходе выполнения настоящей работы.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (фокусировка по Гебелю) в диапазоне углов отражения 2Θ от 10 до 100°, длина волны рентгеновского излучения – 1,54060 Å (Cu K α). Обработку полученных данных выполняли с использованием программного пакета DiffraC.suite, DiffraC.topas и базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2 (версия 2014 г.).

Глава 3. Лабораторная апробация технологии переработки водно-хвостовых растворов

3.1. Общие требования к технологии переработки литийсодержащих водно-хвостовых растворов

Рассмотрим основные требования, предъявляемые к технологии переработки литийсодержащих водно-хвостовых растворов (ЛВХР):

1. Технология переработки ЛВХР должна обеспечивать возможно более полное выделение лития из растворов и из присутствующих в них осадков;
2. Технология должна обеспечивать глубокую очистку лития от всех химических примесей, находящихся как в растворимой, так и в нерастворимой форме;
3. Конечный продукт переработки должен соответствовать требованиям по содержанию всех контролируемых примесей;
4. Конечный продукт переработки должен быть получен в форме пригодной для длительного хранения и последующего целевого использования лития;
5. В технологии не должны использоваться токсичные, коррозионно-активные, пожаро- и взрывоопасные вещества и материалы;
6. Используемые в технологии реагенты, материалы и оборудование должны быть коммерчески доступными и по возможности производиться предприятиями, расположенными на территории Российской Федерации.

Требования, предъявляемые к химической чистоте продукта переработки ЛВХР, необходимо установить, исходя из аналогичных требований, предъявляемых к металлическому литию. В России наиболее чистый металлический литий марки ЛЭ-1 производится по ГОСТ 8774-75 [89]. Требования ГОСТ к химическому составу металлического лития марки ЛЭ-1 приведены в табл. 3.1.

В настоящее время преобладающим в промышленности методом производства металлического лития является электролиз расплава хлорида лития (LiCl) [4, 90].

Т а б л и ц а 3.1 – Требования ГОСТ 8774-75 к химическому составу металлического лития марки ЛЭ-1 [89]

Наименование показателя	Норма
Массовая доля лития, %, не менее	99,9
Массовая доля натрия, %, не более	0,04
Массовая доля калия, %, не более	0,005
Массовая доля кальция, %, не более	0,03
Массовая доля магния, %, не более	0,02
Массовая доля марганца, %, не более	0,001
Массовая доля железа, %, не более	0,005
Массовая доля алюминия, %, не более	0,003
Массовая доля оксида кремния, %, не более	0,01
Массовая доля азота нитридного, %, не более	0,05

В силу того, что расплавы хлоридов щелочных металлов отличаются высокой коррозионной активностью, следует ожидать увеличения содержания примесей, прежде всего – продуктов коррозии технологического оборудования, в получаемом металлическом литии в сравнении с их содержанием в исходном хлориде лития. Как следствие, представляется целесообразным установить более жесткие требования к химической чистоте соединений лития, выделяемых из продуктов переработки ЛВХР, по сравнению с металлическим литием.

Требования, предъявляемые к химическому составу продукта переработки водно-хвостовых растворов, приведены в табл. 3.2 [91].

Т а б л и ц а 3.2 – Требования, предъявляемые к химическому составу соединения лития – продукта переработки водно-хвостовых растворов

Наименование показателя	Норма
Массовая доля основного вещества, %	Не менее 99,0*
Массовая доля лития (Li) в смеси элементов Li, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, %	Не менее 99,9
* Без учета влаги	

Исходя из достигнутых к настоящему времени значений технических и экономических показателей технологии выделения и очистки лития [90], величину безвозвратных потерь лития при переработке ЛВХР необходимо установить на уровне не более 5 % от массы лития, направляемого в технологический цикл.

При выборе соединения лития пригодного для долговременного хранения и последующего целевого использования лития следует руководствоваться следующими критериями:

- низкая гигроскопичность, отсутствие взаимодействия с водой, углекислым газом и другими компонентами атмосферного воздуха;
- химическая и термическая стабильность;
- низкая коррозионная активность;
- взрыво- и пожаробезопасность, низкая токсичность;
- удобство конверсии в другие соединения лития, прежде всего в хлорид лития.

Исходя из приведенных в литературном обзоре сведений наиболее полно вышеперечисленным критериям соответствует карбонат лития. Данное соединение представляет собой малорастворимое вещество, устойчивое на воздухе. в том числе при повышенной температуре, не коррозионно-активное, пожара- и взрывобезопасно, обладает малой токсичностью. Кроме того, карбонат лития может быть относительно легко выделен из щелочных ЛВХР методом карбонизации- декарбонизации и является удобной формой для получения других соединений лития, в том числе хлорида.

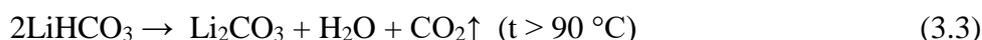
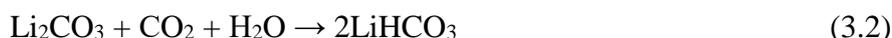
Как было сказано выше единственной формой лития, пригодной для получения металлического лития является хлорид лития. Учитывая, что данное соединения является гигроскопичным и коррозионно активным соединением наиболее целесообразно получать его из карбоната лития непосредственно перед использованием при электролитическом получении металлического лития.

3.2. Обоснование выбора методов выделения и очистки соединений лития

Основным компонентом ЛВХР является сильнощелочной ($\text{pH} > 12$) раствор гидроксида лития, содержащий широкий спектр химических примесей, как в растворимом, так и в нерастворимом состоянии. На первой стадии процесса наиболее целесообразно провести отделение нерастворимых осадков методом отстаивания и механической фильтрации через тканевые фильтрующие материалы. На этой стадии отделяются основная часть примесей Mg, Fe, Co, Cu, Ti, Ni, Mn образующие малорастворимые в щелочной среде

гидроксиды. Вместе с этим осадком отделяется карбонат лития и сложные продукты взаимодействия лития с конструкционными материалами установки. Примеси щелочных и щелочноземельных элементов практически полностью остаются в растворе гидроксида лития. Примеси амфотерных металлов – Cr, Al, Zn в сильнощелочной среде могут переходить в раствор в виде гидроксокомплексов, а кремний – в виде растворимых силикат-ионов.

Как уже отмечалось ранее, для выделения и концентрирования лития из растворов гидроксида лития наиболее целесообразно использовать метод карбонизации-декарбонизации (метод Труста). Метод основан на образовании нерастворимого осадка карбоната лития при обработке раствора гидроксида лития газообразным диоксидом углерода. При дальнейшем пропускании углекислого газа через суспензию осадка Li_2CO_3 происходит растворение карбоната лития с образованием хорошо растворимого гидрокарбоната – LiHCO_3 . Реакция получения гидрокарбоната лития обратима и при нагревании раствора выше $90\text{ }^\circ\text{C}$ гидрокарбонат полностью разлагается с образованием осадка карбоната лития. Уравнения соответствующих реакций приведены ниже:



В табл. 3.3 приведены данные по растворимости LiOH , Li_2CO_3 и LiHCO_3 при различных температурах [5, 92-93].

Т а б л и ц а 3 . 3 – Растворимость LiOH , Li_2CO_3 и LiHCO_3 при различных температурах

Соединение	Растворимость соли, г/дм ³ при температуре, °С				
	20	40	60	80	90
LiOH	124	127	133	143	–
Li_2CO_3	12,6	10,1	9,3	8,5	–
LiHCO_3	84,7	57,4	43,8	31,9	24,6

Из таблицы видно, что при повышении температуры растворимость LiOH увеличивается, а Li_2CO_3 – уменьшается, поэтому, процесс получения карбоната лития выгоднее всего вести при повышенной температуре. С другой стороны, растворимость CO_2 в воде снижается при увеличении температуры, что приведет к повышению расхода углекислого газа. Оптимальной температурой процесса следует считать $40\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$. Карбонизацию следует вести до pH смеси $12,0\text{-}12,4$. При более высоких pH осаждение Li_2CO_3 может быть неполным, а при $\text{pH} < 12$ возможно частичное растворение осадка

вследствие образования растворимого LiHCO_3 . При использовании насыщенных растворов LiOH 125-130 г/дм³ (36-38 г/дм³ по литию), концентрация Li_2CO_3 в пульпе после окончания осаждения около 180-185 г/дм³ [5-7, 17].

При дальнейшем пропускании углекислого газа через суспензию Li_2CO_3 происходит образование хорошо растворимого LiHCO_3 . Представленные в таблице данные показывают, что при повышении температуры растворимость LiHCO_3 резко уменьшается, следовательно, процесс лучше всего вести при температуре не выше 20-25 °С. При этой температуре концентрация LiHCO_3 в растворе после растворения Li_2CO_3 не должна превышать 80 г/дм³ (около 8 г/дм³ по литию), а соответствующая концентрация Li_2CO_3 в пульпе при растворении – не более 42 г/дм³. Образование LiHCO_3 заканчивается при достижении рН раствора около 7,5-8,5 [7].

Таким образом вышеописанные технологические процессы проводят в следующих средах: сильнощелочная (рН > 12,8) – исходные ЛВХР; щелочная (рН = 11,5-12,0) – пульпа Li_2CO_3 ; слабощелочная (рН = 7,5-8,5) – растворы LiHCO_3 .

Для определения поведения примесей при проведении вышеперечисленных технологических операций рассмотрим основные формы существования различных примесей в сильнощелочных, щелочных и слабощелочных растворах (табл. 3.4) [94-104].

Т а б л и ц а 3 . 4 – Основные формы существования примесей в различных средах

Элемент	Сильнощелочная среда (LiOH , рН>12,8)		Щелочная среда (LiOH и Li_2CO_3 , рН~11,5-12,0)		Слабощелочная среда (LiHCO_3 , рН~7,5-8,5)	
	Растворимые формы	Нерастворимые формы	Растворимые формы	Нерастворимые формы	Растворимые формы	Нерастворимые формы
Na	Na^+	–	Na^+	–	Na^+	–
K	K^+	–	K^+	–	K^+	–
Mg	–	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	–	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Mg^{2+}	–
Ca	Ca^{2+}	–	–	CaCO_3	Ca^{2+}	–
Al	$\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$	–	$\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	–	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Ti	TiO_3^{2-}	$\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	TiO_3^{2-}	$\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$	–	$\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	–	$\text{Cr}(\text{OH})_3$
Mn	–	$\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Fe	–	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	–	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	–	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Ni	–	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
Cu	–	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
Zn	ZnO_2^{2-}	–	ZnO_2^{2-}	ZnCO_3	–	ZnCO_3
Si	SiO_3^{2-}	–	SiO_3^{2-}	$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Все примеси, которые потенциально могут присутствовать в исходных ЛВХР, по характеру их состояния ионов в растворах различного состава можно разделить на следующие группы:

– щелочные металлы (Na и K), во всех средах могут существовать только в виде простых катионов Na^+ и K^+ ;

– щелочноземельные металлы (Ca), в сильно- и слабощелочной среде Ca находится в катионной форме – Ca^{2+} , в щелочной среде в присутствии карбонат-ионов – в виде осадка CaCO_3 ;

– не амфотерные и слабо амфотерные металлы (Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Ti) – во всех средах находятся в виде нерастворимых гидратированных гидроксидов, карбонатов или смешанных гидрокарбонатов. Гидроксиды Mn(II) и Fe(II) в щелочных средах в присутствии кислорода воздуха практически полностью окисляются до соответствующих гидроксидов Mn(IV) и Fe(III);

– амфотерные металлы (Al, Cr, Zn) в сильнощелочных и щелочных средах находятся в виде растворимых анионных гидроксокомплексов, в слабощелочных средах – в виде соответствующих нерастворимых гидратированных гидроксидов;

кремний – в сильнощелочных и щелочных средах находится в виде растворимых анионов SiO_3^{2-} , в слабощелочных средах – в виде нерастворимого гидратированного диоксида кремния $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Примеси Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, кроме вышеперечисленных форм, также склонны к образованию различных сложных полиядерных комплексных ионов, а также коллоидов в широком диапазоне pH.

Особую группу составляют примеси Ni и Cu способные образовывать прочные анионные карбонатные комплексы, устойчивые в широком диапазоне pH.

В соответствии с формами существования элемента в растворе необходимо выбрать метод его извлечения. Для удаления нерастворимых форм примесей в виде осадков можно использовать методы механической фильтрации. Для удаления коллоидных и мелкодисперсных примесей наиболее эффективными являются методы мембранной фильтрации (микро- и ультрафильтрация).

Отделение растворимых примесей щелочных металлов (натрия, калия) происходит на стадии термического разложения LiHCO_3 , которые остаются в растворе и не переходят в осадок карбоната лития.

Для удаления ионных форм примесей щелочноземельных и переходных металлов из растворов LiHCO_3 целесообразно использовать сорбционные методы с использованием

ионитов, селективных к примесным ионам на фоне преобладающих количеств лития в растворе (сульфокатиониты, карбоксильные катиониты, хелатные сорбенты различных типов) [105-106].

В связи с тем, что на стадии первичной карбонизации с получением осадка Li_2CO_3 происходит отделение только примесей щелочных металлов, а все остальные примеси переходят вместе с литием в осадок, наиболее целесообразно проводить глубокую карбонизацию раствора гидроксида лития с получением раствора LiHCO_3 . Полученные растворы очищают от примесей щелочноземельных и цветных металлов сорбционным способом, а от мелкодисперсных и коллоидных частиц - методом микро- или ультрафильтрации. Отделение лития от щелочных металлов происходит на стадии термического разложения гидрокарбоната лития.

Обобщая все вышесказанное предлагается следующая принципиальная схема технологии извлечения и очистки лития из ВХР с получением высокочистого карбоната лития, включающая следующие основные стадии:

- отделение грубодисперсных осадков методом отстаивания и механической фильтрации через фильтрующую ткань;
- глубокая карбонизация исходного раствора гидроксида лития газообразным углекислым газом с получением раствора LiHCO_3 ;
- очистка раствора LiHCO_3 от нерастворимых мелкодисперсных и коллоидных частиц методом микро- или ультрафильтрации;
- сорбционная очистка раствора LiHCO_3 от примесей щелочноземельных и цветных металлов;
- термическое разложение раствора LiHCO_3 с получением осадка Li_2CO_3 ;
- промывка и сушка готового продукта карбоната лития;
- сбор и переработка жидких и твердых отходов (осадков, пульпы, промывных и оборотных растворов).

На рис. 3.1 предложенная последовательность технологических операций представлена в виде схемы.

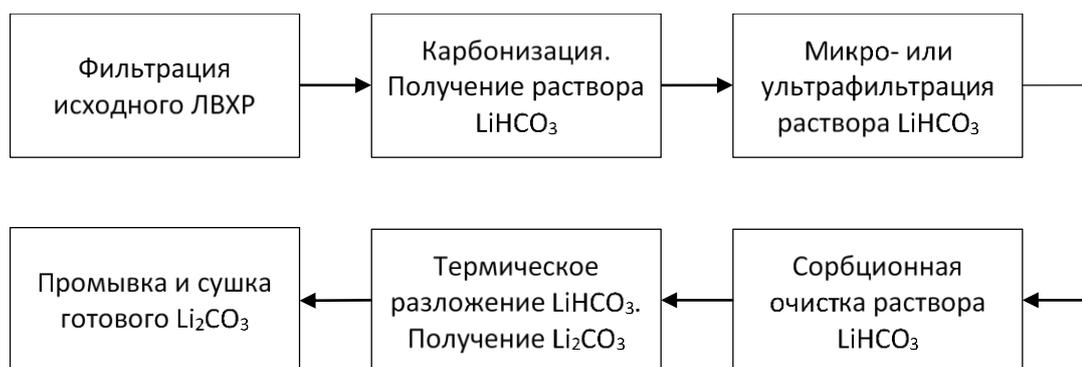


Рисунок 3.1 – Предлагаемая схема последовательности технологических операций переработки ВХР установок утилизации гидрида лития

Как уже отмечалось выше, хлорид лития, к настоящему времени, является самым удобным исходным материалом для промышленного производства металлического лития. В условиях малотоннажного периодического производства самым рациональным методом получения хлорида из карбоната будет тривиальный процесс растворения карбоната лития в соляной кислоте с последующим выпариванием раствора и сушкой для получения безводного хлорида лития. При этом необходимо изучить устойчивость различных конструкционных материалов в растворе хлорида лития при повышенной температуре и провести подбор материалов, стойких в данных средах. Кроме того, важным является выбор условий получения безводного хлорида лития.

В следующих разделах приведены результаты лабораторной апробации основных стадий предложенной технологической схемы.

3.3. Исследование процесса карбонизации растворов гидроксида лития

При исследовании процесса карбонизации растворов гидроксида лития ставились следующие задачи:

- определение минимального расхода углекислого газа, достаточного для получения карбоната и гидрокарбоната лития;
- поиск способа непрерывного технологического контроля протекания процесса карбонизации;
- определение степени очистки литиевых растворов методом карбонизации-декарбонизации.

Исследование процесса карбонизации проводили на лабораторной установке, конструкция которой описана в главе 2. Подачу углекислого газа производили из баллона через пористый керамический диспергатор с одновременным перемешиванием раствора

механической мешалкой. Протекание процесса карбонизации контролировали путем непрерывного измерения pH и электропроводности раствора. Кроме того, в ряде экспериментов проводили периодический отбор проб на содержание лития в растворе. О полноте образования и растворения карбоната лития судили по высоте слоя осадка после отстоя в течение 10 мин.

На рис. 3.2, 3.3, 3.4 соответственно приведены зависимости высоты слоя осадка, pH и электропроводности раствора и концентрации лития в растворе от удельного расхода углекислого газа на первой стадии карбонизации (образование карбоната лития). Контракция гидроксида лития в исходном растворе – $41,5 \text{ г/дм}^3$ ($12,0 \text{ г/дм}^3$ по литию). На всех представленных графиках приведен удельный расход углекислого газа – объём пропущенного CO_2 , отнесенный к массе лития содержащейся в растворе ($\text{дм}^3/\text{г}$ лития). Выражение объёма газа в указанных относительных единицах позволяет проводить сравнение результатов экспериментов, проведенных при различных значениях расхода газа. На приведенных графиках стехиометрическое количество углекислого газа необходимого для перевода 1 г лития в растворе в карбонат лития ($1,8 \text{ дм}^3/\text{г}$, н.у.) отмечено вертикальной линией.

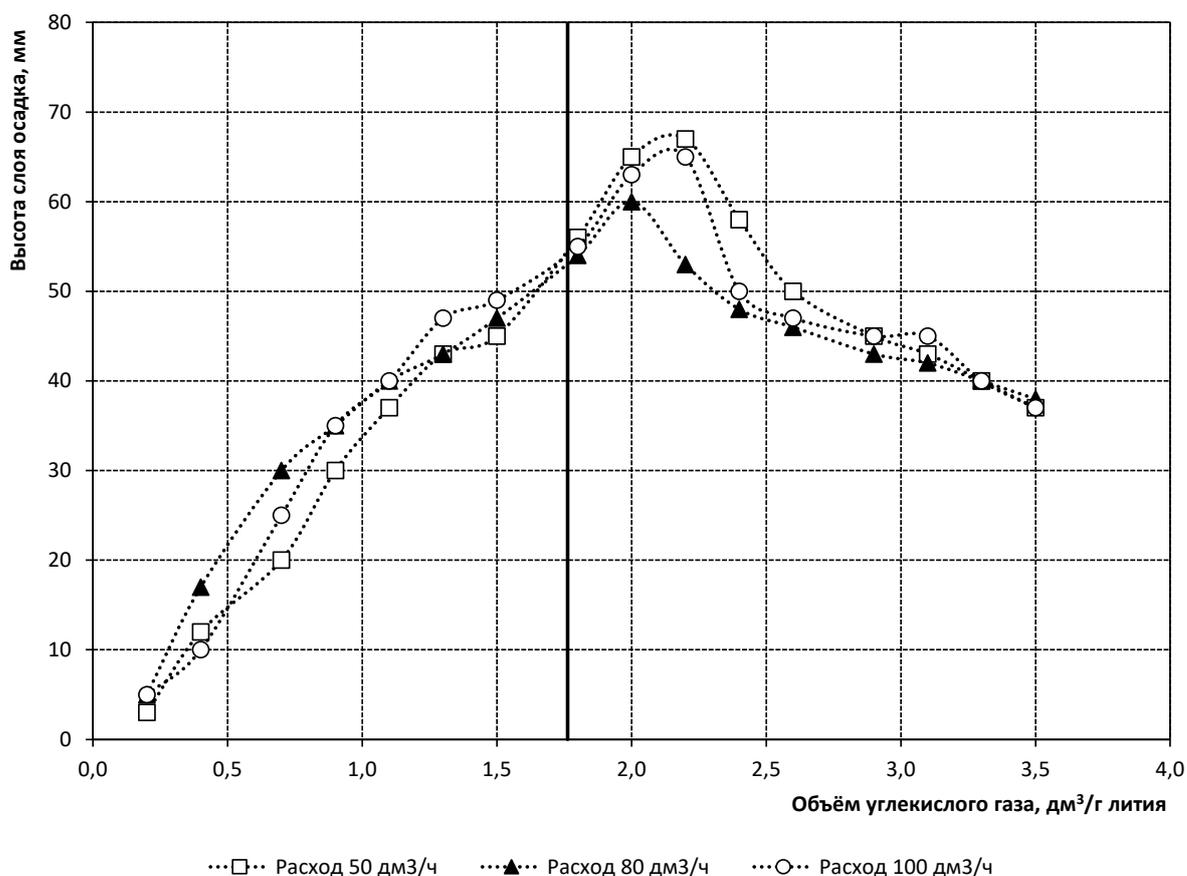


Рисунок 3.2 – Зависимость высоты слоя осадка карбоната лития от удельного расхода углекислого газа (первая стадия карбонизации)

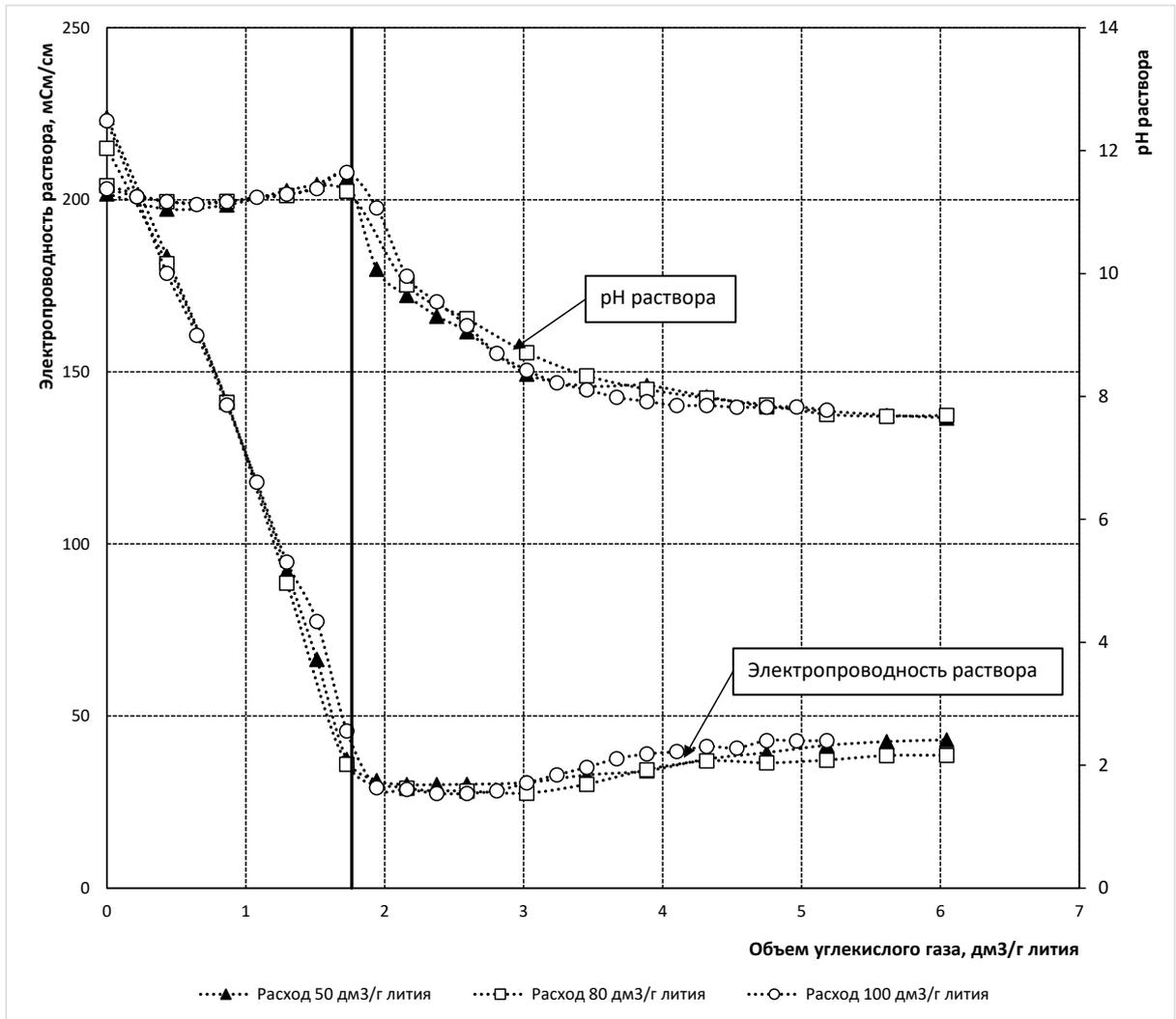


Рисунок 3.3 – Зависимость электропроводности и рН раствора от удельного расхода углекислого газа (первая стадия карбонизации)

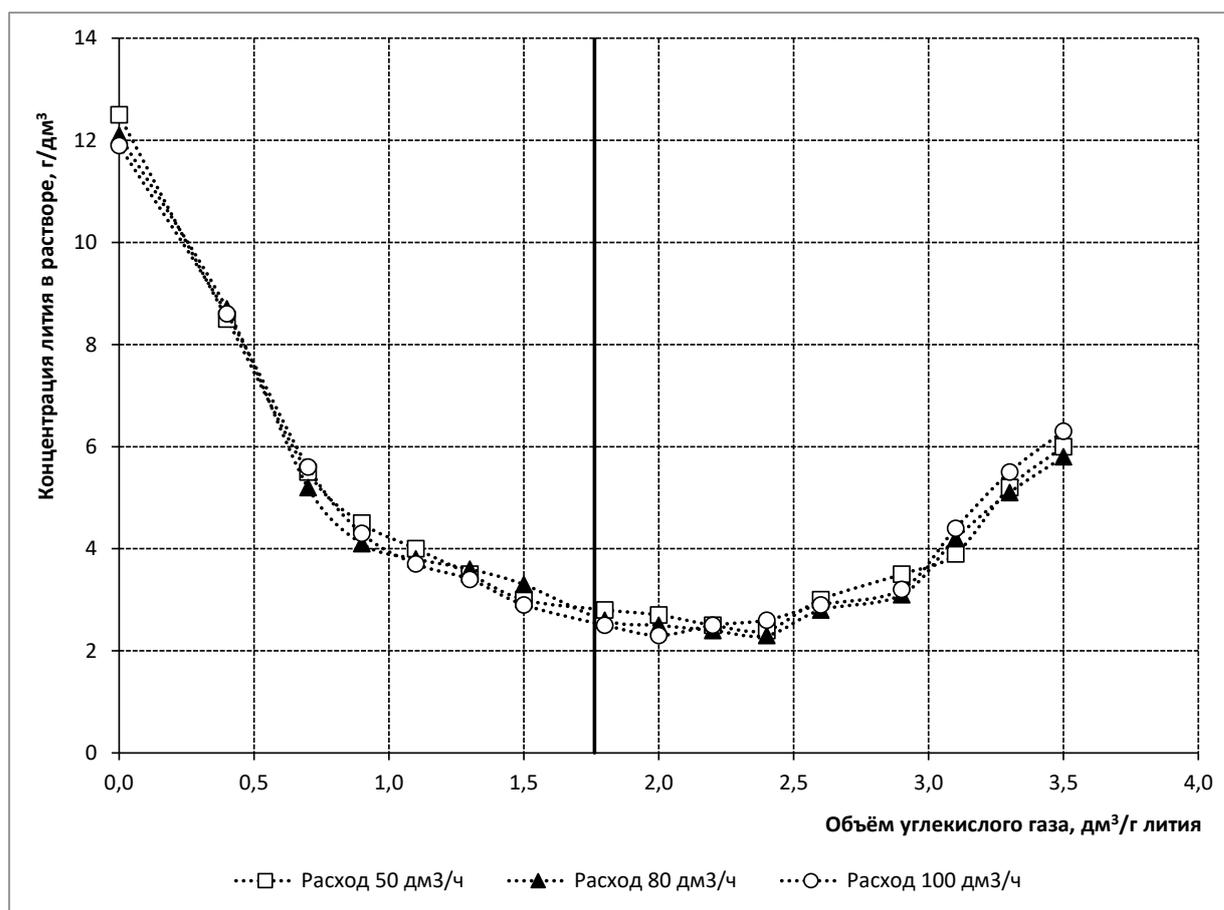


Рисунок 3.4 – Зависимость изменения концентрации лития в растворе от удельного расхода углекислого газа (первая стадия карбонизации)

Из полученных результатов экспериментов можно сделать следующие выводы:

- в реализованных условиях массопереноса (подача газа через пористый диспергатор и перемешивание раствора механической мешалкой) интенсивность взаимодействия углекислого газа с водным раствором гидроксида лития практически не зависит от абсолютного расхода газа в диапазоне 50-100 $\text{дм}^3/\text{ч}$;
- на первой стадии карбонизации расход углекислого газа для полного превращения гидроксида лития в карбонат избыток углекислого газа не превышает 30 % от стехиометрического количества;
- на первой стадии карбонизации pH раствора изменяется относительно слабо, в диапазоне от 11,4 до 11,6 ед. pH. При этом электропроводность раствора изменяется в значительных пределах: от 220 (в начале) до 30 мСм/см (в конце), что связано с образованием малорастворимого карбоната лития. В связи с этим, технологический контроль первой стадии карбонизации целесообразно осуществлять по значению электропроводности. Критерием окончания процесса следует считать прохождение

значения величины электропроводности раствора через минимум вблизи значения 30 мСм/см;

– образующийся карбонат лития представляет собой крупнокристаллический осадок, который легко отделяется от раствора методом отстаивания или фильтрации. Заметной адгезии осадка карбоната лития на стеклянных, металлических (нержавеющая сталь 12Х18Н10Т) и полимерных (полипропилен, тефлон) поверхностях не наблюдается, что говорит об возможном отсутствии образования отложений и в промышленных условиях.

В ряде экспериментов был определен фазовый состав образующихся на первой стадии карбонизации осадков (рис. 3.5).

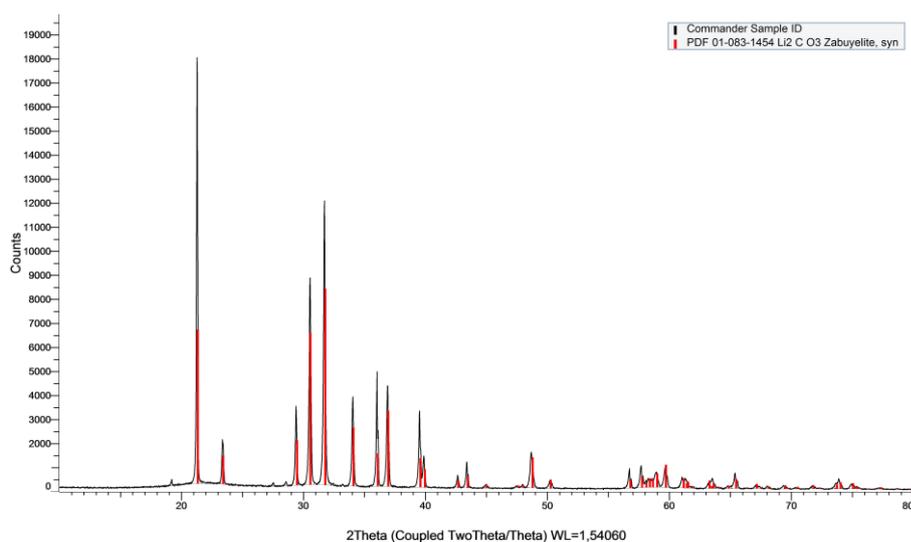


Рисунок 3.5 – Рентгенограмма осадка карбоната лития, полученного на первой стадии карбонизации

Как видно из приведенных рентгенограмм, никаких других фаз, кроме карбоната лития ни в одном из экспериментов обнаружено не было.

На рис. 3.6, 3.7, 3.8 соответственно приведены зависимости высоты слоя осадка, рН и электропроводности раствора и концентрации лития в растворе от удельного расхода углекислого газа на второй стадии карбонизации (растворение суспензии карбоната лития с образованием раствора гидрокарбоната лития). Исходную суспензию готовили путем внесения навески карбоната лития в известный объем дистиллированной воды. Массу навески карбоната лития брали с учетом растворимости гидрокарбоната лития с таким расчетом, чтобы по окончании второй стадии карбонизации происходило полное растворение осадка.

Аналогично графикам, описывающим ход технологического процесса на первой стадии карбонизации, по оси абсцисс отложены значения удельного расхода углекислого

газа, отнесенные к 1 г лития в растворе. Вертикальной линией обозначен стехиометрический расход газа.

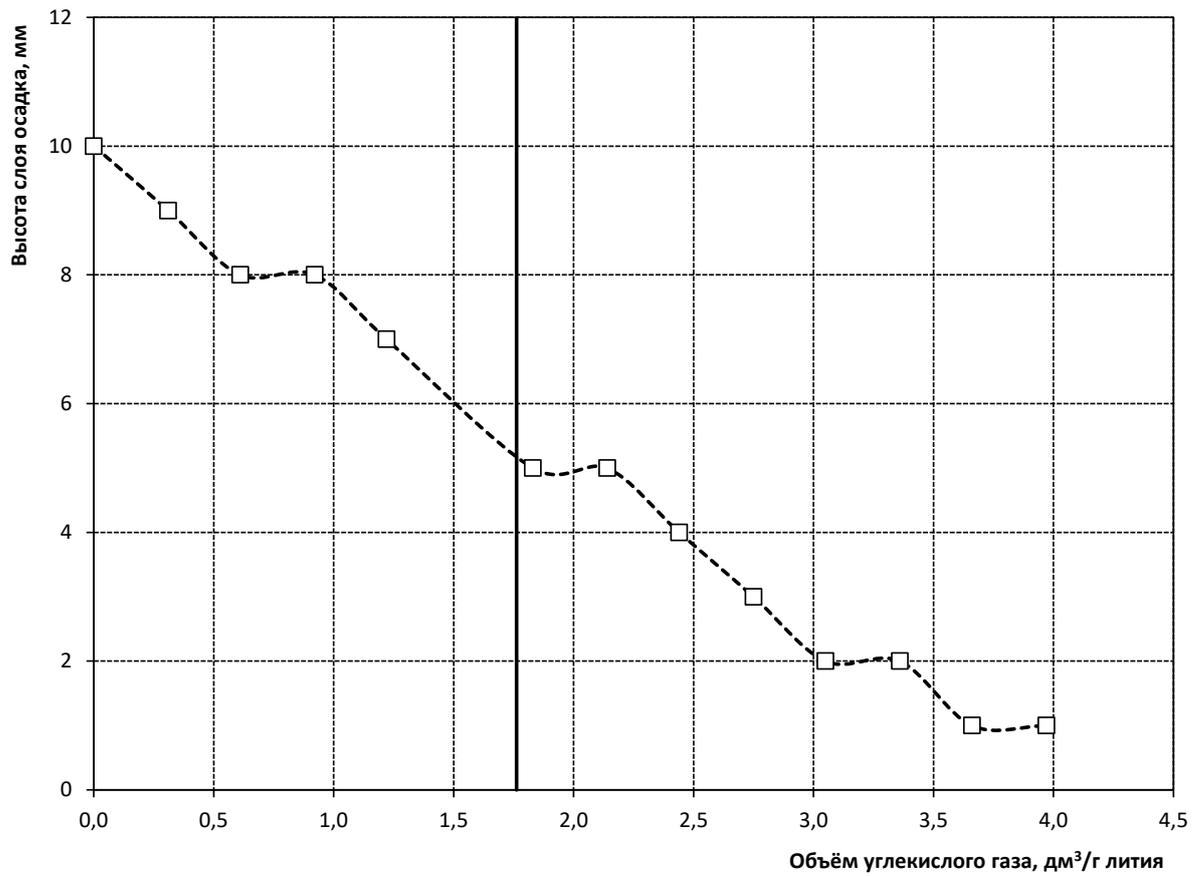


Рисунок 3.6 – Зависимость высоты слоя осадка карбоната лития от удельного расхода углекислого газа (вторая стадия карбонизации)

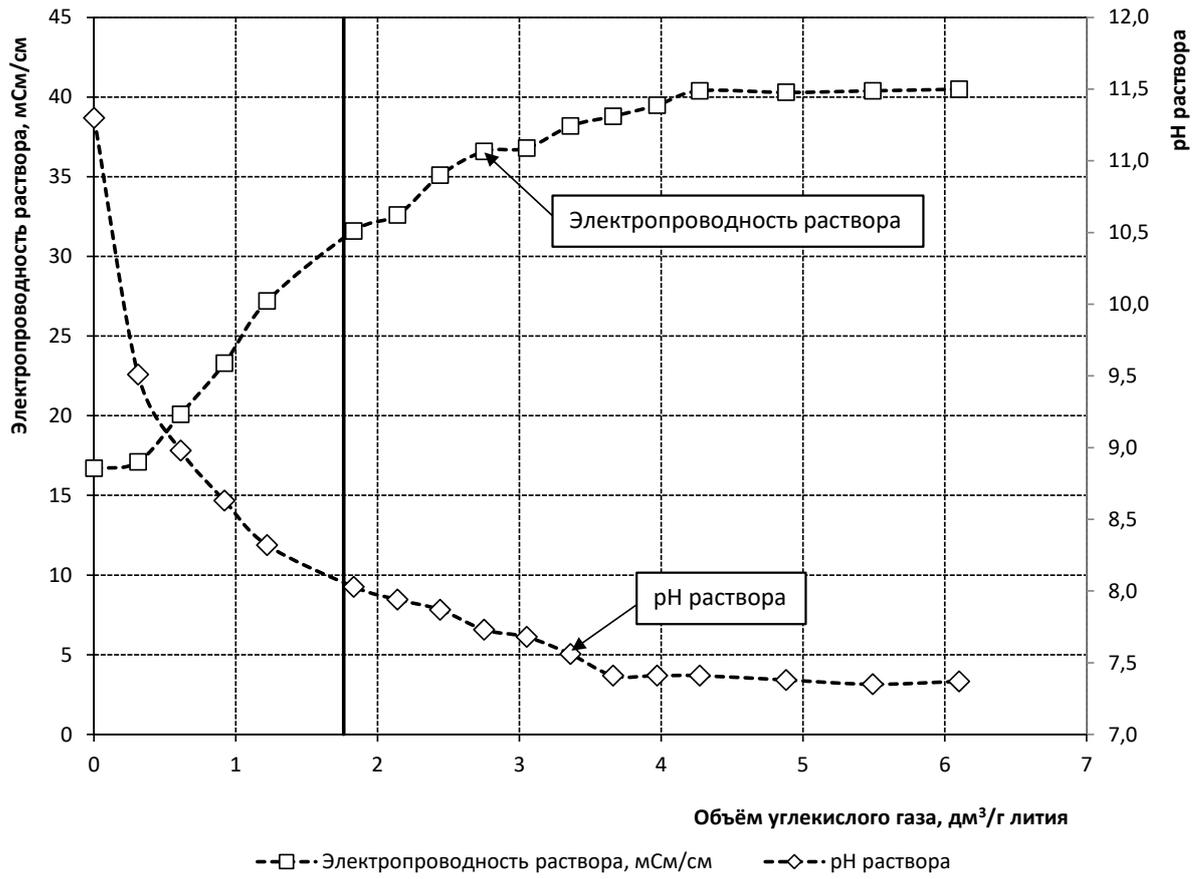


Рисунок 3.7 – Зависимость электропроводности и pH раствора от удельного расхода углекислого газа (вторая стадия карбонизации)

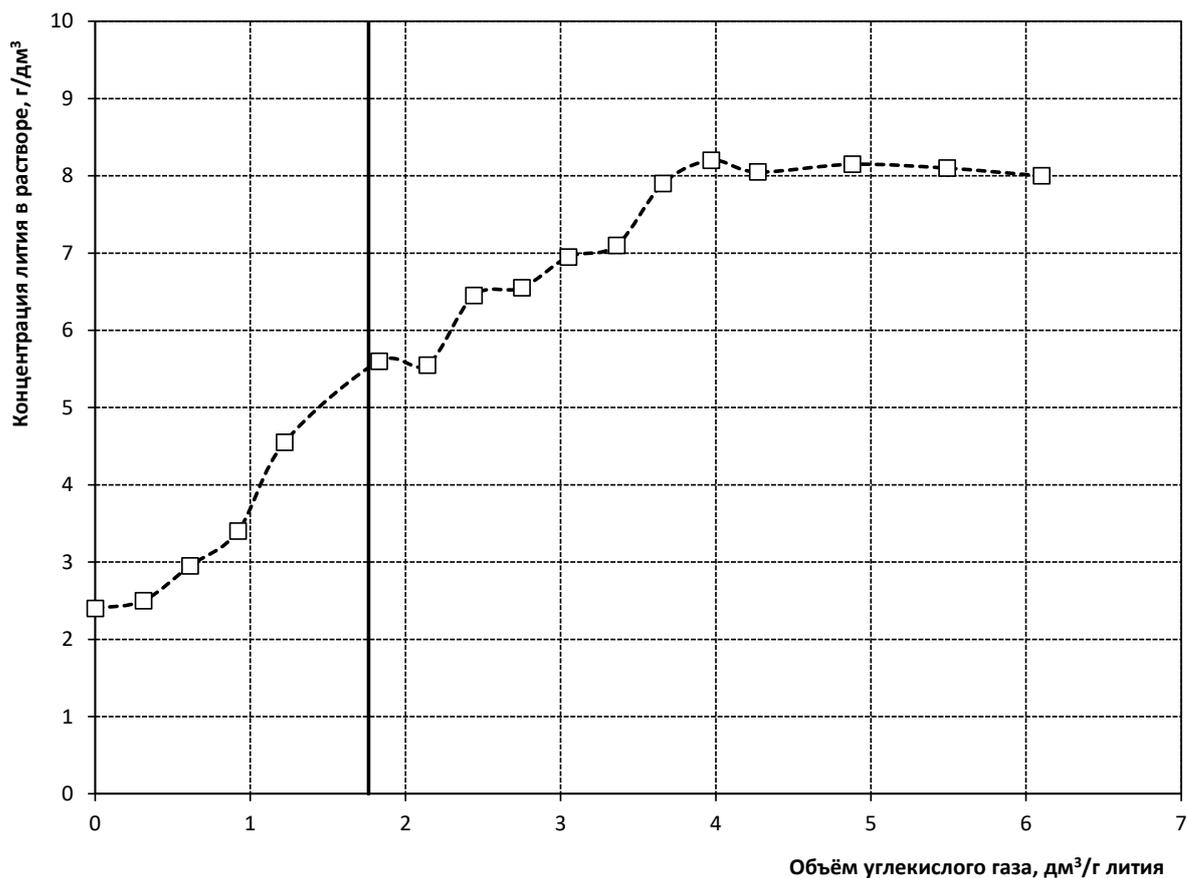


Рисунок 3.8 – Зависимость изменения концентрации лития в растворе от удельного расхода углекислого газа (вторая стадия карбонизации)

Из полученных результатов экспериментов можно сделать следующие выводы:

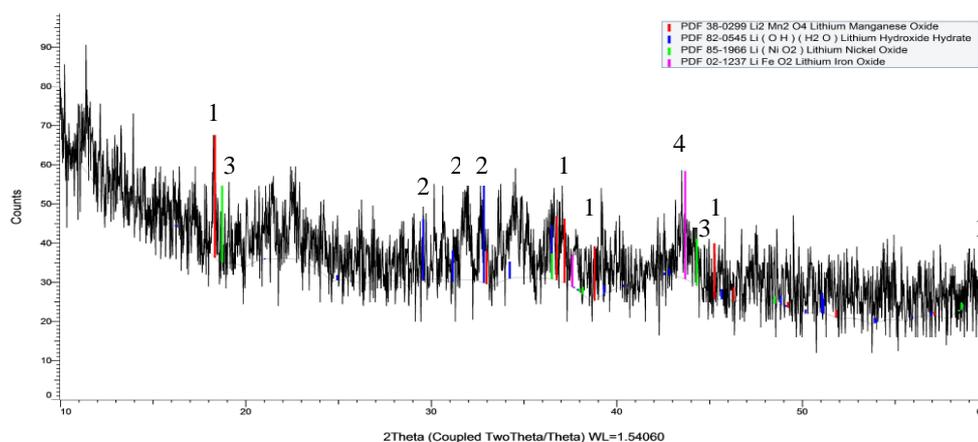
- на второй стадии карбонизации потребный для полного превращения карбоната лития в гидрокарбонат избыток углекислого газа превышает 200 % от стехиометрического количества;
- при начальной концентрации карбоната лития в растворе соответствующей насыщенному раствору около $12 \text{ г Li}_2\text{CO}_3/\text{дм}^3$ (около $2,25 \text{ г/дм}^3$ по литию), на второй стадии карбонизации pH раствора изменяется от 11 до 7,3, при этом электропроводность раствора изменяется от 20 до 40 мСм/см. На второй стадии карбонизации, технологический контроль процесса можно осуществлять как по изменению значения электропроводности, так и по изменению значения pH раствора. Карбонизацию следует считать оконченной при выходе электропроводности на стационарное значение около 40 мСм/см, а pH на стационарное значение около 7,5.

В целом практическая реализация ни первой, ни второй стадий карбонизации не связана с какими-либо техническими трудностями.

3.4. Исследование очистки лития методом карбонизации-декарбонизации

Для исследования возможности очистки лития методом карбонизации-декарбонизации был приготовлен раствор имитатора ЛВХР по методике, изложенной в разделе 2.1.2. Концентрация гидроксида лития в исходном растворе $32,0 \text{ г/дм}^3$ ($9,3 \text{ г Li/дм}^3$), электропроводность – 320 мСм/см , $\text{pH} = 11,5$.

Присутствующий в исходном растворе осадок отфильтровали на бумажном фильтре. осадок промыли водой, этиловым спиртом и высушили на воздухе при комнатной температуре. Результаты рентгенофазового анализа осадка приведена на рис. 3.9.



1 – $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$; 2 – $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 3 – LiNiO_2 ; 4 – LiFeO_2

Рисунок 3.9 – Рентгенограмма осадка, образовавшегося при приготовлении имитатора ЛВХР

Как видно из рисунка 3.9, осадок отличается низкой степенью кристалличности. На рентгенограмме удалось выявить фазы $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiNiO_2 , LiFeO_2 .

Первую стадию карбонизации проводили в соответствии с методикой, описанной в разделах 2.2 и 3.3. Полученный осадок карбоната лития отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр. Электропроводность фильтрата составила $27,7 \text{ мСм/см}$, $\text{pH} = 9,2$. Осадок карбоната лития и фильтрат анализировали на содержание лития и примесей.

Вторую стадию карбонизации проводили в соответствии с методикой, описанной в разделах 2.2 и 3.3. После окончания процесса получили раствор гидрокарбоната лития, содержащий мелкодисперсный осадок белого цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр. Электропроводность фильтрата составила $40,1 \text{ мСм/см}$, $\text{pH} = 7,9$.

При кипячении фильтрата после второй стадии карбонизации образуется первичный карбонат лития. Осадок отделили фильтрацией через бумажный фильтр. Осадок и фильтрат проанализировали на содержание лития и примесей.

Фильтрат после кипячения упарили по объему в 2 раза. Полученный осадок и фильтрат были проанализированы, аналогично предыдущим.

В табл. 3.5 приведены рассчитанные, на основании результатов анализа значения массовых долей элементов в смеси лития и контролируемых примесей в продуктах на различных стадиях процесса очистки ЛВХР методом карбонизации-декарбонизации.

Для определения эффективности очистки лития от примесных элементов на каждой стадии процесса были рассчитаны величины относительного коэффициента очистки лития от i -ой примеси (K_i) по формуле:

$$K_i = \frac{R_{in}}{R_{i0}} \quad (3.4)$$

- где: R_{in} – соотношение массовых долей лития и i -ой примеси в смеси элементов на n -ной стадии процесса;
- R_{i0} – соотношение массовых долей лития и i -ой примеси в смеси элементов в исходном растворе (фильтрате растворимитатора ВХР).

Значения R_{in} и R_{i0} рассчитывают по формулам:

$$R_{in} = \frac{a_{Li(n)}}{a_{i(n)}} \quad (3.5)$$

- где: $a_{Li(n)}$ – массовая доля лития в смеси элементов на n -ной стадии процесса;
- $a_{i(n)}$ – массовая доля i -ой примеси в смеси элементов на n -ной стадии процесса.

$$R_{i0} = \frac{a_{Li(0)}}{a_{i(0)}} \quad (3.6)$$

- $a_{Li(0)}$ – массовая доля лития в смеси элементов в исходном растворе;
- $a_{i(0)}$ – массовая доля i -ой примеси в смеси элементов в исходном растворе.

Как следует из приведенных выше формул, при $K_i < 1$ происходит относительное обогащение (загрязнение) лития i -ой примесью, а при $K_i > 1$ – соответственно обеднение (очистка) лития от i -ой примеси.

В табл. 3.6. приведены значения относительного коэффициента очистки (K_i) по стадиям процесса, рассчитанные по формулам 3.5-3.6 и данным табл. 3.5.

Таблица 3.5 – Значения массовых долей лития и контролируемых примесей в смеси элементов присутствующих в продуктах процесса очистки ВХР методом карбонизации-декарбонизации

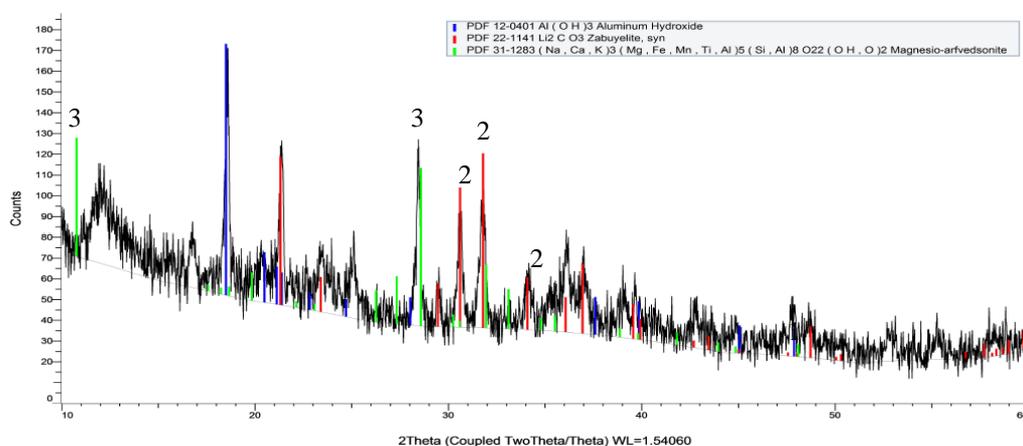
Наименование продукта	Li	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Фильтрат раствора-имитатора ВХР	96,079	0,993	0,007	0,622	0,104	1,070	0,124	0,050	0,005	0,012	0,006	0,003	0,011	0,912
Фильтрат раствора после первой стадии карбонизации	89,0619	5,0639	0,0165	0,0440	0,0532	5,5703	0,0532	0,0586	0,0063	0,0025	0,0003	0,0092	0,0070	0,0532
Осадок карбоната лития после первой стадии карбонизации	97,584	0,160	0,041	0,665	0,037	0,185	0,082	0,030	0,009	0,020	0,086	0,009	0,021	1,072
Фильтрат раствора после второй стадии карбонизации	98,450	0,131	0,045	0,027	0,026	0,602	0,393	0,068	0,006	0,004	0,034	0,017	0,012	0,183
Осадок карбоната лития, полученный кипячением фильтрата после второй стадии карбонизации	99,429	0,041	0,007	0,007	0,046	0,109	0,158	0,020	0,006	0,001	0,001	0,003	0,002	0,169
Фильтрат, полученный после кипячения раствора образовавшегося на второй стадии карбонизации	98,589	0,291	0,065	0,023	0,100	0,441	0,377	0,024	0,005	0,001	0,029	0,003	0,012	0,041
Осадок карбоната лития, полученный упариванием фильтрата после второй стадии карбонизации	99,603	0,030	0,009	0,009	0,073	0,104	0,109	0,017	0,013	0,001	0,001	0,017	0,001	0,015
Фильтрат, полученный после упаривания раствора после второй стадии карбонизации	97,847	0,731	0,056	0,020	0,250	0,705	0,314	0,024	0,003	0,001	0,004	0,001	0,026	0,018

Таблица 3.6 – Значения относительного коэффициента очистки (K_i) по стадиям процесса

Стадия очистки/целевой продукт	Значения (K_i) для примеси													
	Li	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Первая стадия карбонизации/фильтрат	1,0	0,2	0,4	13,1	1,8	0,2	2,2	0,8	0,7	4,4	18,5	0,3	1,5	15,9
Первая стадия карбонизации/осадок карбоната лития	1,0	6,3	0,2	0,9	2,9	5,9	1,5	1,7	0,6	0,6	0,1	0,3	0,5	0,9
Вторая стадия карбонизации/фильтрат	1,0	7,8	0,2	23,6	4,1	1,8	0,3	0,8	0,9	3,1	0,2	0,2	0,9	5,1
Кипячение после второй стадии карбонизации/осадок карбоната лития	1,0	25,1	1,0	92,0	2,3	10,2	0,8	2,6	0,9	12,4	6,2	1,0	5,7	5,6
Кипячение раствора после второй стадии карбонизации/фильтрат	1,0	3,5	0,1	27,7	1,1	2,5	0,3	2,1	1,0	12,3	0,2	1,0	0,9	22,8
Упаривание раствора после второй стадии карбонизации/осадок карбоната лития	1,0	34,3	0,8	71,6	1,5	10,7	1,2	3,0	0,4	12,4	6,2	0,2	11,4	63,0
Упаривание раствора после второй стадии карбонизации/фильтрат	1,0	1,4	0,1	31,7	0,4	1,5	0,4	2,1	1,7	12,2	1,5	3,1	0,4	51,6

Результаты, приведенные в табл. 3.6 показывают, что на первой стадии карбонизации, на которой происходит образование осадка карбоната лития, происходит эффективное отделение от лития ионов щелочных металлов (Na, K), значения K_i для которых составляют 6,3 и 5,9 соответственно. Это связано со значительно более высокой растворимостью карбонатов натрия и калия, по сравнению с карбонатом лития. На данной стадии происходит также достаточно эффективная очистка от кремния ($K_i = 2,9$), который в сильнощелочной среде находится в виде силикат-ионов. Очистка от примесей кальция и титана на первой стадии карбонизации мало эффективна ($K_i = 1,5$ и $K_i = 1,7$ соответственно). Все остальные контролируемые примеси, для которых $K_i < 1$ практически количественно переходят в осадок карбоната лития и загрязняют его. Таким образом, отделение осадка карбоната лития после первой стадии карбонизации нецелесообразно и имеет смысл только в случае высокого содержания в исходном растворе примесей натрия и калия.

При проведении второй стадии карбонизации, при которой происходит образование растворимого гидрокарбоната лития происходит очистка от примесей Al, Si, Mn, Zn за счет образования малорастворимых осадков, которые отделяются фильтрацией через бумажный фильтр. Для определения состава образующихся осадков был проведен их рентгенофазовый анализ (рис. 3.10).



1 – $\text{Al}(\text{OH})_3$; 2 – Li_2CO_3 ; 3 – $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_3(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Al})_5(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{O})_2$

Рисунок 3.10 – Рентгенограмма осадка, образующегося на второй стадии карбонизации

Приведенная рентгенограмма показывает, что в составе осадков присутствуют фазы Li_2CO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и смешанных алюмосиликатов, включающих примеси Mg, Fe, Mn, Ti. Следует отметить, что часть примесей, в первую очередь кремний и алюминий в условиях реального производства при данных условиях могут образовывать мелкодисперсные осадки или коллоиды, которые с трудом отделяются фильтрацией через фильтрующие

ткани. Для отделения данных форм примесей могут быть использованы методы мембранной фильтрации: микро- или ультрафильтрации.

После отделения осадков раствор гидрокарбоната лития содержит примеси Mg, Ca, Cr, Ni, Zn и Cu большая часть которых при кипячении раствора LiHCO_3 переходит затем в осадок карбоната лития. Таким образом, для получения чистых осадков карбоната лития необходимо проведение операции предварительной очистки раствора гидрокарбоната лития от указанных примесей, например, сорбционным методом.

Выделение карбоната лития происходит при кипячении очищенного раствора гидрокарбоната лития (первичный осадок), в который переходит примерно 50 % содержащегося в растворе лития. Для более полного выделения лития проводят упарку раствора примерно в 2 раза, при этом выделяется еще 25-30 % лития. Таким образом прямой выход лития в виде первичного и вторичного карбоната лития составляет 75-80 %. Данные рентгенофазового анализа первичного и вторичного осадков показали наличие в них единственной фазы карбоната лития. Оставшаяся часть лития находится в оборотных растворах, которые возвращаются в голову процесса на стадию карбонизации.

3.5. Лабораторная апробация ультрафильтрационной очистки растворов

Для отделения мелкодисперсных и коллоидных осадков, которые могут образовываться в условиях реального производства был апробирован метод ультрафильтрации с использованием керамической мембраны с размером пор 0,05 мкм. Конструкция лабораторной установки приведена в разделе 2.5.

Очистку проводили путем пропускания исходного раствора через внутренний канал керамического элемента в режиме циркуляции. Фильтрат отводили через боковой штуцер в отдельную емкость, концентрат (сгущенную суспензию осадков) накапливали в исходной емкости.

В качестве исходного использовали раствор LiHCO_3 , полученный после проведения второй стадии карбонизации, содержащий мелкодисперсный осадок белого цвета.

Процесс закончили после фильтрации около 90 % исходного раствора. Методом ИСП-МС был определен химический состав фильтрата, мг/дм³: Li – 5780, Na – 49, K – 24, Ca – 1,0, Mg < 0,1, Al < 0,1, Si – 65, Ti < 0,1, Cr – 17, Mn < 0,1, Fe < 0,1, Ni < 0,1, Cu – 20, Zn – 9,2. Полученные результаты анализа фильтрата показывают, что на стадии ультрафильтрации из раствора дополнительно удаляются примеси Al (100 %), Cu (~ 50 %)

и Zn (~ 85 %). Практически не происходит удаления примесей Na, K, Ca, Si и Cr. по внешнему виду фильтрат представляет собой прозрачный раствор светло-желтого цвета.

Концентрат (сгущенную суспензию осадков) помещали на нутч-фильтр, отфильтровывали под вакуумом и несколько раз промывали на фильтре дистиллированной водой. Промытый осадок количественно собрали, высушили на воздухе при температуре 105 °С и взвесили. По результатам взвешивания была определена концентрация взвешенных веществ в исходном растворе после карбонизации – 0,18 г/дм³.

3.6. Сорбционная очистка водных растворов соединений лития

3.6.1. Сорбционная очистка раствора гидрокарбоната лития

Как было показано в предыдущих разделах при проведении операций карбонизации и ультрафильтрации часть примесей (Ca, Mg, Cu, Ni, Cr) не отделяется и переходят в раствор гидрокарбоната лития. Для очистки раствора LiHCO₃ был предложен сорбционный метод, при котором вышеперечисленные примеси задерживаются сорбентом, а литий полностью переходит в фильтрат.

Для обеспечения стабильной работы сорбционных колонн очень важным является стабильность растворов гидрокарбоната лития во времени. Растворы LiHCO₃ могут разлагаться с образованием осадка карбоната лития, что может привести к забиванию сорбционных колонн и запорной аппаратуры.

Для исследования устойчивости гидрокарбонатов лития растворы с концентрацией по металлу 8,0, 7,2 и 6,0 г/дм³ помещали в герметичные пластиковые емкости и выдерживали при температуре 20-25 °С. Периодически в растворах контролировали значения рН и электропроводности, а также визуально определяли наличие осадков. В процессе экспериментов было обнаружено, что при хранении растворов LiHCO₃ наблюдается повышение значения рН и снижение электропроводности раствора. Появление осадка карбоната лития в растворах с концентрацией по литию 8,0, 7,2 и 6,0 г/дм³ происходит через 2, 7 и 17 суток соответственно. Таким образом, для предотвращения образования осадков в процессе хранения и сорбционной очистки растворов LiHCO₃ концентрация лития в растворе не должна превышать 6-7 г/дм³.

Для оценки принципиальной возможности сорбционного выделения микропримесей щелочноземельных и цветных металлов из растворов гидрокарбоната лития были проведены эксперименты с использованием различных типов синтетических органических катионитов российского и зарубежного производства:

- ТОКЕМ-308 – сильнокислотный сульфокатионит, производитель НПО «ТОКЕМ» (Россия, г. Кемерово), аналог КУ-2×8;
- ТОКЕМ-КФП – среднекислотный фосфорнокислый катионит, производитель НПО «ТОКЕМ» (Россия, г. Кемерово);
- ТОКЕМ-200 – слабокислотный карбоксильный катионит, производитель НПО «ТОКЕМ» (Россия, г. Кемерово), аналог КБ-125;
- Purolite S-957 – смешанный катионит с фосфоновыми и сульфогруппами, производитель «Purolite» (Великобритания);
- Amberlite IRC 748 – иминодиацетатный хелатный катионит, производитель «Rohm and Haas» (США);
- AXIONIT S3 (АКСИОНИТ С3) – иминодиацетатный хелатный катионит, производитель ЗАО «Аксион-РДМ» (Россия, г. Пермь);
- Purolite S-930 – иминодиацетатный хелатный катионит, производитель «Purolite», (Великобритания);
- Lewatit MonoPlus TP-260 – аминотетрафосфоновый хелатный катионит, производитель «Lanxess» (Германия).

Свойства исследованных в работе катионитов представлены в табл. 3.7.

На первом этапе исследований изучали сорбцию в статических условиях ионов Ca, Mg, Cu, Ni и Co из раствора 1,2 моль/дм³ NaHCO₃, pH 8,2 на сорбентах ТОКЕМ-308, ТОКЕМ-КФП, ТОКЕМ-200, Purolite S-957 и Amberlite IRC 748. Концентрация сорбируемых металлов в исходном растворе 0,1 г/дм³. Методика экспериментов приведена в разделе 2.3.3. Использование в предварительных экспериментах гидрокарбоната натрия вместо гидрокарбоната лития оправдано тем, что состояние и, следовательно, сорбционное поведение ионов щелочноземельных и цветных металлов в растворах NaHCO₃ и LiHCO₃ идентично. Полученные значения статической обменной емкости (СОЕ) по Cu, Ni, Ca, Mg и Co на изученных сорбентах приведены в табл. 3.8.

Из данных, представленных в табл. 3.8 следует, что сульфокатионит ТОКЕМ-308 практически не сорбирует цветные металлы и магний на фоне макроколичеств Na. Все остальные исследованные сорбенты проявляют относительно высокую сорбционную активность по отношению к Ni, Ca, Mg и Co. Хуже всего протекает сорбция меди, что связано, с образованием очень прочных карбонатных комплексов меди. Наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к меди в растворе NaHCO₃ проявляет иминодиацетатный хелатный сорбент Amberlite IRC 748.

Таблица 3.7 – Физико-химические свойства катионитов

Характеристика	Марка катионита							
	ТОКЕМ-308	ТОКЕМ-КФП	ТОКЕМ-200	АКСИОНИТ С3	Purolite S-930	Purolite S-957	Amberlite IRC 748	Lewatit MonoPlus TP-260
Структура	Гелевая	Макропористая	Макропористая	Макропористая	Макропористая	Макропористая	Макропористая	Макропористая
Матрица	Сополимер стирола с дивинилбензолом	Сополимер стирола с дивинилбензолом	Акрил-дивинилбензольная	Сополимер стирола с дивинилбензолом	Полистирол	Сополимер стирола с дивинилбензолом	Полистирол	Сополимер стирола с дивинилбензолом
Тип катионита	Сильнокислотный	Среднекислотный	Слабокислотный	Хелатный	Хелатный	Смешанный	Хелатный	Хелатный
Функциональная группа	-SO ₃ H	-P(O)(OH) ₂	-COOH	-N(CH ₂ COOH) ₂	-N(CH ₂ COOH) ₂	-P(O)(OH) ₂ , -SO ₃ H	-N(CH ₂ COOH) ₂	-P(O)(OH)CH ₂ NH ₂
Ионная форма при поставке	Na ⁺ , H ⁺	Na ⁺	Na ⁺ , H ⁺	Na ⁺	Na ⁺	H ⁺	H ⁺	Na ⁺
Форма гранул	Сферическая	Сферическая	Сферическая	Сферическая	Сферическая	Сферическая	Сферическая	Сферическая
ПОЕ, не менее ммоль/см ³	1,9	1,2	4,3	1,5	1,45	1,9	1,35	1,3
Насыпной вес, г/см ³ *	0,908	0,650	0,761	0,529	0,750	0,800	0,750	0,526
Набухание при переводе из сухого во влажное, %*	150	200	150	100	120	240	150	40
Коэффициент набухания	2,5	3,0	2,5	2,0	2,2	3,4	2,5	1,4
Удельный объём, см ³ /г	2,75	3,0	3,19	3,78	2,89	4,31	3,29	2,67
* Значения установлены экспериментально								

Таблица 3.8 – Значения статической обменной емкости (СОЕ) по Ca, Mg, Cu, Ni и Co при сорбции из раствора 1,2 моль/дм³ NaHCO₃, pH 8,2

Марка сорбента	Значение СОЕ, ммоль/г				
	Ca	Mg	Cu(II)	Co	Ni(II)
ТОКЕМ-308	0,22	0,01	0,01	0,01	0,01
ТОКЕМ-КФП	0,24	0,73	0,09	0,61	0,46
ТОКЕМ-200	0,35	1,05	0,10	0,66	0,62
Purolite S-957	0,30	0,92	0,05	0,63	0,52
Amberlite IRC 748	0,33	0,80	0,59	0,67	0,93

По результатам статических экспериментов для проведения динамических испытаний были выбраны карбоксильный катионит ТОКЕМ-200 и иминодиацетатный хелатный сорбент Amberlite IRC 748.

Сорбцию проводили из раствора 1,2 моль/дм³ NaHCO₃, pH 8,2 с концентрацией сорбируемых металлов в исходном растворе около 0,1 г/дм³. Результаты динамических экспериментов приведены на рис. 3.11-3.13 и в табл. 3.9.

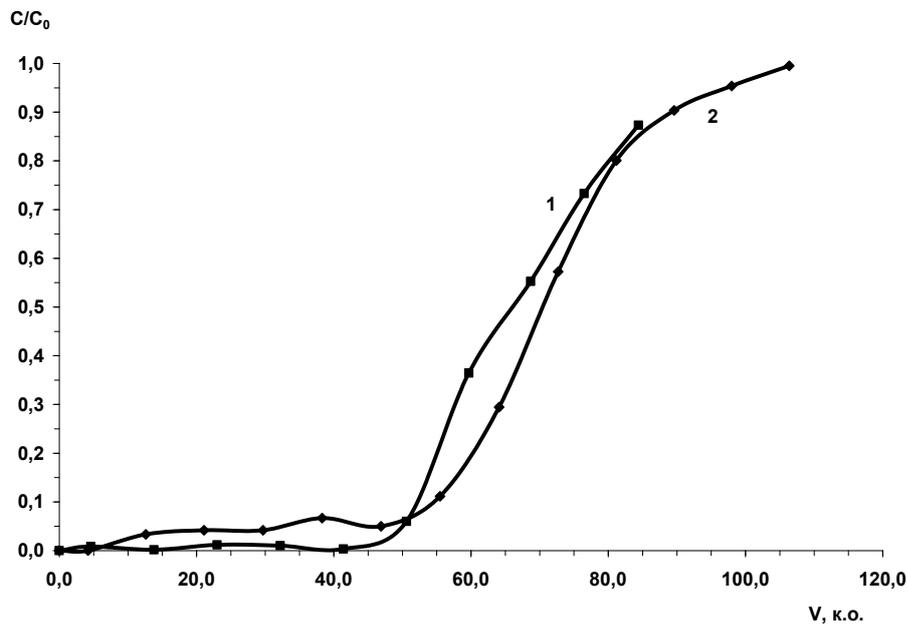


Рисунок 3.11 – Выходные кривые сорбции суммы ионов Ca+Mg из раствора NaHCO₃ на сорбентах ТОКЕМ-200 (1) и Amberlite IRC 748 (2)

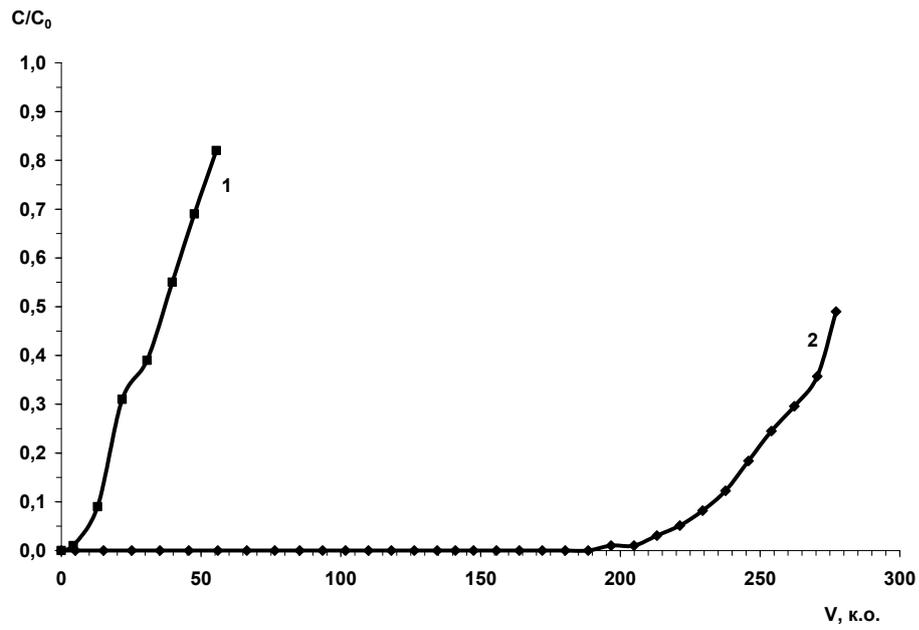


Рисунок 3.12 – Выходные кривые сорбции ионов Cu из раствора NaHCO_3 на сорбентах TOKEM-200 (1) и Amberlite IRC 748 (2)

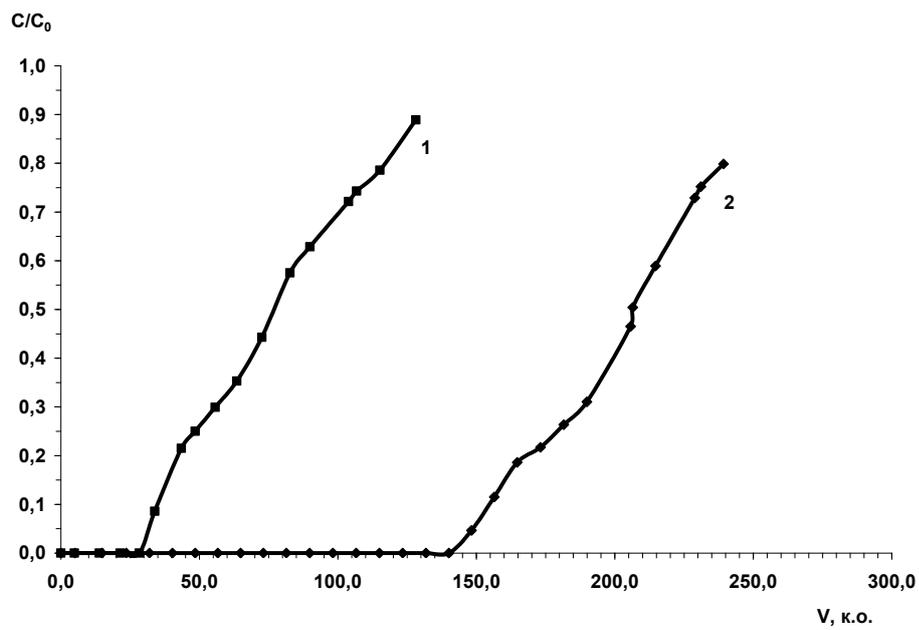


Рисунок 3.13 – Выходные кривые сорбции ионов Ni из раствора NaHCO_3 на сорбентах TOKEM-200 (1) и Amberlite IRC 748 (2)

Таблица 3.9 – Результаты сорбции ионов Ca+Mg, Cu и Ni из раствора NaHCO₃ в динамических условиях на сорбентах ТОКЕМ-200 и Amberlite IRC 748

Сорбируемый компонент	Марка сорбента	Объем раствора, пропущенного до 10 %-го проскока, к.о.	Емкость сорбента до 10 %-го проскока, мг/см ³	Полная динамическая емкость, мг/см ³
Ca+Mg	ТОКЕМ-200	52	9,6	16,0
	Amberlite IRC 748	54	9,6	12,8
Cu	ТОКЕМ-200	13	1,7	3,7
	Amberlite IRC 748	233	23,5	27,6
Ni	ТОКЕМ-200	34	5,1	10,9
	Amberlite IRC 748	151	19,9	26,7

Представленные результаты показывают, что сорбционные характеристики сорбентов ТОКЕМ-200 и Amberlite IRC 748 при очистке раствора гидрокарбоната натрия от суммы ионов Ca+Mg примерно одинаковы, а в случае ионов Cu и Ni показатели сорбента Amberlite IRC 748 в несколько раз выше.

Таким образом, по результатам предварительных экспериментов можно сделать вывод, что для глубокой комплексной очистки раствора гидрокарбоната лития от примесей щелочноземельных и цветных металлов наиболее эффективно использование иминодиацетатных хелатных катионитов, в частности Amberlite IRC 748.

Для изучения сорбции примесей из раствора гидрокарбоната лития в статических условиях были выбраны иминодиацетатные катиониты различных производителей: АКЦИОНИТ СЗ, Purolite S-930 и Amberlite IRC 748, а также карбоксильный катионит ТОКЕМ-200 и сульфокатионит ТОКЕМ-308. Все исследованные сорбенты были предварительно переведены в аммиачную форму путем обработки раствором 0,5 моль/дм³ NH₄NO₃, pH = 10,5, корректировка pH – 25 % раствором аммиака В качестве модельного раствора использовали с концентрацией по литию 1,2 моль/дм³, pH = 8,5 и концентрацией Ca, Cu, Ni, Zn около 0,1 г/дм³. Полученные результаты статических экспериментов приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10 – Значения статической обменной емкости (СОЕ) по Ca, Cu, Ni и Zn при сорбции из раствора 1,2 моль/дм³ LiHCO₃, pH = 8,5

Марка сорбента	Значение СОЕ, ммоль/г			
	Ca	Cu(II)	Ni(II)	Zn
ТОКЕМ-308	0,67	0,29	< 0,01	0,08
ТОКЕМ-200	0,79	< 0,01	0,69	0,10
АКСИОНИТ СЗ	0,75	0,70	0,95	0,16
Amberlite IRC 748	0,78	0,78	0,88	0,19
Purolite S-930	0,65	0,72	0,82	0,12

Результаты, приведенные в табл. 3.10 показывают, что, как и в случае гидрокарбоната натрия наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к ионам меди, никеля и кальция в растворе LiHCO₃ обладают иминодиуксусные хелатные катиониты.

Для проверки очистки модельного раствора гидрокарбоната лития, содержащего примеси основных загрязняющих элементов в динамических условиях был выбран иминодиуксусный хелатный сорбент российского производства АКСИОНИТ СЗ в аммониевой форме. В динамических экспериментах использовали катионит АКСИОНИТ ЗС в аммониевой форме. Объем катионита, загруженного в сорбционную колонку, составил 3 см³, скорость фильтрации 9 см³/ч (3 к.о./ч). В процессе сорбции периодически осуществляли отбор проб фильтратов и проводили измерение массовой концентрации исследуемых элементов. По окончании процесса сорбции сорбенты промывали 15 см³ деионизованной воды и проводили десорбцию элементов раствором азотной кислоты с концентрацией 1,0 моль/дм³.

Состав исходного раствора, фильтратов после сорбции и десорбата приведен в табл. 3.11. Выходные кривые сорбции различных примесей представлены на рис. 3.14.

Таблица 3.11 – Результаты сорбции примесных ионов из раствора LiHCO₃ в динамических условиях на сорбенте АКЦИОНИТ ЗС

Наименование раствора		Объём раствора, см ³	Массовая концентрация, мг/дм ³												
			Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Исходный раствор		50	5207	69	24,0	0,5	47	7,0	6,4	2,2	1,8	5,9	2,7	11,0	3,8
Фракции элюата фильтрата	1	5	3097	67	0,6	0,2	37	1,5	4,5	0,4	0,001	0,8	0,04	0,01	1,7
	2	5	4924	66	0,9	0,4	48	2,1	6,2	0,8	0,003	1,4	0,09	0,03	2,7
	3	5	5180	68	0,8	0,5	46	2,5	6,3	1,2	0,006	1,8	0,17	0,04	3,1
	4	5	5252	65	1,0	0,5	47	2,6	6,5	1,3	0,007	1,9	0,20	0,05	3,2
	5	5	5143	67	1,1	0,5	45	2,7	6,2	1,2	0,009	2,2	0,22	0,05	3,4
	6	5	5158	66	1,4	0,6	47	2,8	6,5	1,3	0,011	2,8	0,26	0,06	3,5
	7	5	5211	67	1,2	0,5	48	2,8	6,4	1,4	0,014	3,1	0,28	0,06	3,5
	8	5	5285	69	1,3	0,5	46	2,7	6,4	1,5	0,017	3,4	0,31	0,07	3,6
	9	5	5289	68	1,5	0,6	47	2,8	6,4	1,5	0,020	3,5	0,33	0,07	3,9
	10	5	5290	70	1,6	0,6	48	2,9	6,5	1,6	0,023	3,7	0,36	0,08	3,8
Десорбат		50	324	6,0	24,0	0,3	2,3	4,4	0,4	0,9	1,9	3,1	2,60	12,00	1,3

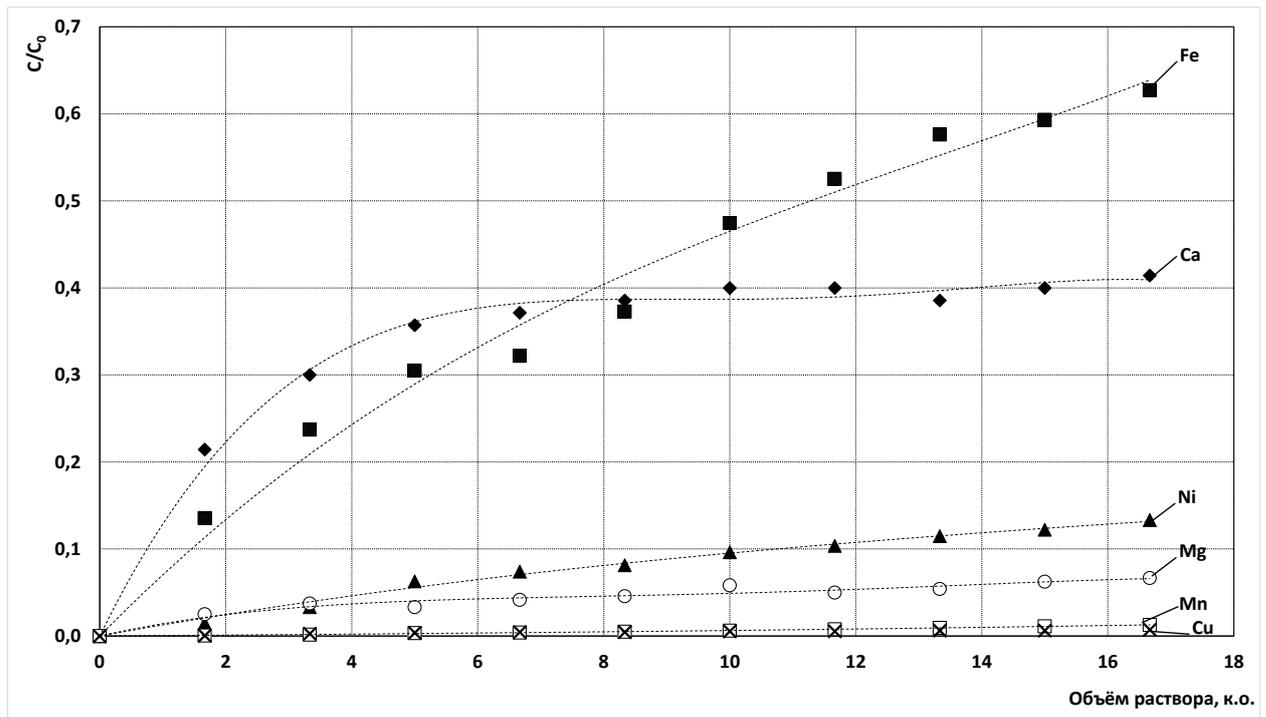


Рисунок 3.14 – Выходные кривые сорбции примесных ионов из раствора LiHCO_3 на сорбенте АКЦИОНИТ СЗ

Из представленных данных видно, что на сорбенте АКЦИОНИТ СЗ эффективная очистка раствора LiHCO_3 (степень очистки более 90 %) наблюдается от примесей Mg, Cu, Mn и Ni. Несколько хуже (степень очистки 50-60 %) протекает очистка от Ca, Fe, Cr что может быть связано с тем, что эти металлы в данной среде образуют малорастворимые карбонаты и/или гидроксиды в мелкодисперсной или коллоидной форме. Практически не происходит очистка раствора LiHCO_3 на сорбенте АКЦИОНИТ СЗ от примесей Ti, Al и Zn, что связано, по-видимому, с образованием прочных гидроксокомплексов данных элементов. На аммониевой форме иминодиацетатного катионита не сорбируются ионы щелочных металлов – натрия, калия и лития. Отсутствие сорбции лития свидетельствует о том, что на данной стадии не происходит потерь целевого продукта. После насыщения примесями иониты регенерируют раствором азотной кислоты с концентрацией 1-3 моль/дм³. Полученные азотнокислые десорбаты не содержат лития и перерабатываются, как забалансовые химические отходы.

Таким образом, проведение стадии сорбционной очистки раствора LiHCO_3 позволяет эффективно удалить практически все примеси щелочноземельных и цветных металлов, что позволит получить на стадии термического разложения раствора осадок карбонат лития, не содержащий данных примесей.

3.2.2. Сорбционная очистка раствора хлорида лития

Как было отмечено выше, хлорид лития может быть получен путем растворения очищенного карбоната лития в соляной кислоте. В связи с высокой коррозионной активностью соляной кислоты и водных растворов хлорида лития возможно загрязнение хлорида лития продуктами коррозии конструкционных материалов.

Для оценки возможности сорбционной очистки растворов хлорида лития от продуктов коррозии, а также ионов щелочных и щелочноземельных металлов были проведены эксперименты с использованием различных типов синтетических органических катионитов российского и зарубежного производства. Физико-химические характеристики использованных катионитов представлены в табл. 3.7.

Сорбцию проводили на Н-формах ионитов в статических условиях из раствора хлорида лития с концентрацией $1,04 \text{ моль/дм}^3$ ($7,26 \text{ г/дм}^3$ по металлу), $\text{pH} = 1,5$, содержащего примеси вышеперечисленных металлов в количестве около $0,2 \text{ г/дм}^3$. Полученные результаты приведены в табл. 3.12.

Из данных, представленных в табл. 3.12 следует:

- сильнокислотный сульфокатионит ТОКЕМ-308 сорбирует практически все химические примеси из кислого раствора хлорида лития, однако полученные значения величины COE малы;
- карбоксильный катионит ТОКЕМ-200 способен удалять из кислого раствора хлорида лития примесь Fe(III) . Остальные примеси практически не сорбируются;
- сульфифосфоновый катионит Purolite S-957 эффективно сорбирует Fe(III) и Al(III) , примеси остальных элементов практически не сорбируются;
- иминодиацетатные хелатные катиониты Purolite S-930, Amberlite IRC 748 способны удалять примеси Cu(II) и Fe(III) . Для очистки раствора хлорида лития от остальных химических примесей указанные сорбенты малопригодны.

Таблица 3.12 – Значения COE исследованных сорбентов по Na, K, Ca, Mg, Cu, Ni, Zn, Ti, Al, Fe, Cr, Mn при сорбции из раствора 1,04 моль/дм³ LiCl, pH = 1,5

Марка сорбента	Значение COE, ммоль/г												Значение pH по окончании сорбции
	Na	K	Ca	Mg	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)	Ti(IV)	Al(III)	Fe(III)	Cr(III)	Mn(II)	
ТОКЕМ-308	0,09	0,08	0,12	0,09	0,04	0,04	0,03	0,05	0,20	0,04	0,10	0,05	1,1
ТОКЕМ-200	0,02	0,01	0,01	менее 0,01	менее 0,01	менее 0,01	0,05	0,03	менее 0,01	0,28	менее 0,01	менее 0,01	1,4
Purolite S-957	0,03	0,02	0,10	0,06	0,03	0,01	0,07	0,07	0,69	0,36	0,01	0,01	1,1
Purolite S-930	менее 0,01	менее 0,01	0,05	менее 0,01	0,27	менее 0,01	0,02	0,05	менее 0,01	0,28	0,01	менее 0,01	1,4
Amberlite IRC 748	0,01	0,02	0,05	менее 0,01	0,25	менее 0,01	0,01	0,05	0,02	0,26	0,01	менее 0,01	1,5

На основании результатов статических экспериментов для проведения очистки растворов хлорида лития в динамических условиях были выбраны следующие иониты: Purolite S-957, АКЦИОНИТ ЗС, ТОКЕМ-308 и TP-260. Сорбцию проводили из раствора хлорида лития с концентрацией 7,3-9,6 г/дм³ по металлу, рН – 1,2, содержащего примеси Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn. Полученные результаты представлены в табл. 3.13-3.16 и на рис. 3.15-3.18 соответственно. На рисунках не приведены выходные кривые сорбции компонентов, поглощение которых незначительно.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы:

- из кислого раствора хлорида лития сульфокатионит ТОКЕМ-308 способен достаточно эффективно извлекать примеси Al и Cr, несколько хуже примеси Ca и Fe;
- катионит Purolite S-957 эффективно извлекает примеси Al и Fe;
- сорбент АКЦИОНИТ ЗС эффективен для удаления из кислых растворов хлорида лития примесей Fe и Cu;
- сорбент Lewatit MonoPlus TP-260 способен к извлечению ионов Cu, Al, Mn, Zn. Наиболее высокое сродство проявляется по отношению к ионам Fe.

Таблица 3.13 – Результаты сорбции примесных ионов из раствора LiCl (pH = 1,2) в динамических условиях на сорбенте ТОКЕМ-308.

Наименование раствора		Объём раствора, см ³	Массовая концентрация, мг/дм ³												
			Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Исходный раствор		55	7323	79,0	63,0	47,0	53,0	42,0	28,0	50,0	52,0	53,0	49,0	49,0	50,0
Фракции элюата	1	5	2489	11,0	2,0	0,3	3,8	3,1	1,8	1,2	0,2	3,8	0,2	0,3	3,4
	2	5	6499	63,0	5,0	0,8	14,0	7,0	8,3	1,3	1,7	3,3	1,4	3,5	13,0
	3	5	7325	77,0	12,0	1,2	23,0	8,2	15,0	1,5	7,4	5,1	6,3	13,0	22,0
	4	5	7328	78,0	27,0	1,9	40,0	10,0	20,0	1,6	17,0	11,0	16,0	27,0	38,0
	5	5	7324	76,0	45,0	2,6	51,0	12,4	27,0	1,9	32,0	13,0	31,0	44,0	49,0
	6	5	7321	77,0	52,0	3,5	54,0	14,5	27,0	2,2	40,0	23,0	40,0	47,0	50,0
	7	5	7318	75,0	54,0	5,1	53,0	19,1	29,0	3,2	48,0	33,0	48,0	51,0	50,0
	8	5	7321	76,0	60,0	8,0	54,0	27,0	29,0	4,8	51,0	42,0	49,0	51,0	49,0
	9	5	7320	77,0	59,0	11,0	53,0	30,0	28,0	6,7	51,0	46,0	48,0	50,0	52,0
	10	5	7323	78,0	58,0	16,0	52,0	36,0	28,0	10,0	51,0	51,0	49,0	49,0	51,0
	11	5	7319	77,0	60,0	22,0	54,0	41,0	29,0	13,0	52,0	53,0	49,0	50,0	50,0
Десорбат		50	488	11,0	27,0	43,8	9,3	27,0	6,4	49,3	21,1	29,8	17,6	15,0	7,7

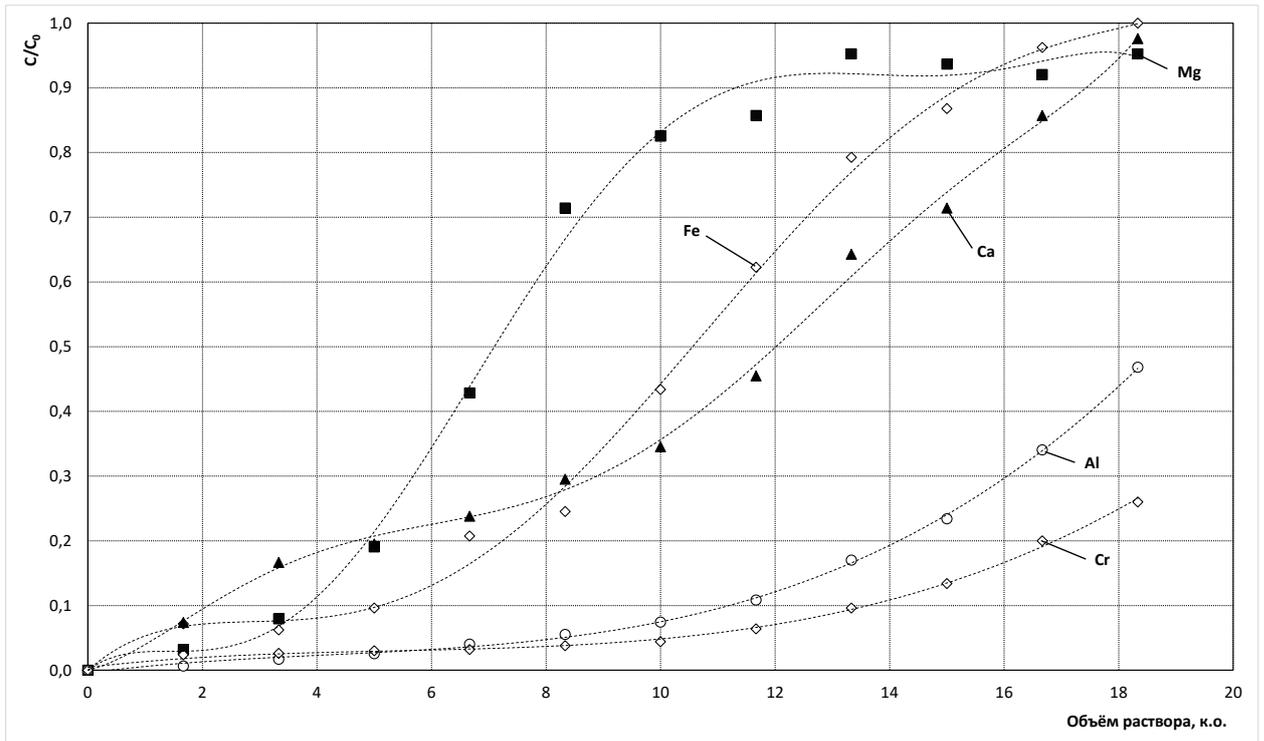


Рисунок 3.15 – Выходные кривые сорбции примесных ионов из раствора LiCl на сорбенте TOKEM-308

Таблица 3.14 – Результаты сорбции примесных ионов из раствора LiCl (pH = 1,2) в динамических условиях на сорбенте Purolite S-957.

Наименование раствора		Объём раствора, см ³	Массовая концентрация, мг/дм ³												
			Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Исходный раствор		160	7798	181	198	137	205	38,0	3,2	198	208	198	202	208	193
Фракции элюата	1	10	1736	156	172	2,0	187	23,2	2,5	89	146	5,1	187	166	170
	2	10	7129	169	189	1,7	196	37,0	3,1	102	157	5,2	189	175	179
	3	10	7280	181	194	1,3	198	37,0	3,0	135	196	5,9	190	197	180
	4	10	7452	170	195	1,0	194	35,0	3,0	182	200	5,9	191	204	182
	5	10	7531	168	194	1,2	197	36,0	3,1	200	207	5,8	194	206	185
	6	10	7449	179	190	1,8	204	36,0	3,1	199	206	6,0	195	201	184
	7	10	7551	172	196	1,6	199	38,0	2,9	197	209	5,7	195	207	185
	8	10	7788	175	198	1,3	197	39,0	3,2	200	210	5,8	196	208	192
	9	10	7744	179	197	1,4	201	38,0	2,9	201	207	5,9	197	208	194
	10	10	7741	167	191	1,5	198	37,0	2,9	198	206	6,2	199	205	193
	11	10	7762	171	192	1,7	199	39,0	2,8	199	209	5,9	198	207	194
	12	10	7710	170	198	9,0	192	38,0	3,1	198	205	6,3	199	205	194
	13	10	7735	170	192	26,0	198	40,0	3,3	197	205	6,1	198	203	193
	14	10	7790	177	194	49,0	198	39,0	3,3	198	206	6,3	199	202	193
	15	10	7718	179	193	71,0	198	38,0	3,2	200	210	6,2	200	208	192
	16	10	7768	180	197	88,0	199	37,0	3,2	202	209	6,3	204	207	193
Десорбат		35	21	3,0	5,0	533	1,9	5,0	0,5	4,1	1,7	856	1,4	1,4	1,0

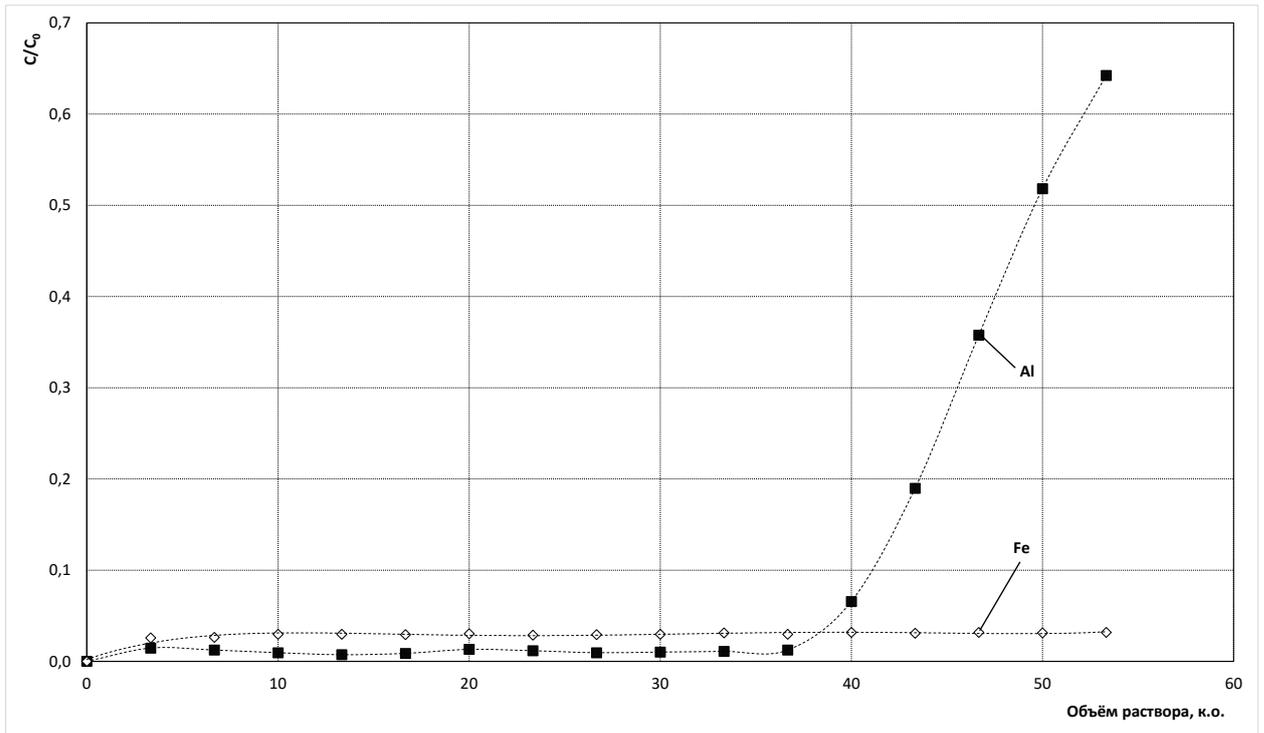


Рисунок 3.16 – Выходные кривые сорбции примесных ионов из раствора LiCl на сорбенте Purolite S-957

Таблица 3.15 – Результаты сорбции примесных ионов из раствора LiCl (рН = 1,2) в динамических условиях на сорбенте АКЦИОНИТ ЗС.

Наименование раствора		Объём раствора, см ³	Массовая концентрация, мг/дм ³												
			Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Исходный раствор		450	9643	97	56	59	56	77	27,0	48	50	57,0	48,0	51,0	47
Фракции элюата	1	5	8945	83	53	17	51	56	3,1	36	48	2,0	4,2	0,4	34
	2	5	8967	86	55	43	57	71	3,5	48	50	3,5	15,0	0,7	36
	3	5	8997	92	56	57	55	76	3,9	46	51	3,6	43,0	0,9	35
	4	5	9005	96	57	59	54	79	6,0	49	49	3,4	47,0	0,5	46
	5	5	9042	98	55	60	58	78	5,9	49	48	3,7	48,0	0,5	49
	6	5	9099	98	56	57	56	76	7,0	48	50	3,6	48,0	0,6	48
	7	5	9123	97	56	62	57	72	8,8	46	51	3,4	51,0	0,7	47
	8	5	9145	99	54	60	54	75	9,0	46	48	3,2	47,0	0,3	46
	9	5	9167	97	58	60	56	73	11,0	48	51	3,4	51,0	0,5	48
	10	5	9189	98	55	63	54	74	12,0	45	50	3,3	51,0	1,1	50
	11	10	9199	99	56	59	53	79	12,0	49	51	3,6	47,0	0,7	49
	12	10	9221	99	57	57	55	74	13,0	47	49	3,1	47,0	0,8	48
	13	10	9246	99	56	55	56	76	14,0	48	49	3,4	47,0	0,5	47
	14	10	9256	98	55	65	58	73	17,0	48	48	3,5	50,0	0,6	48
	15	10	9278	96	57	58	54	76	17,0	49	50	3,6	50,0	0,7	48
	16	10	9298	97	54	57	55	79	18,0	46	50	3,7	48,0	0,2	47

Продолжение таблицы 3.15

Наименование раствора		Объём раствора, см ³	Массовая концентрация, мг/дм ³												
			Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Фракции элюата	17	10	9347	99	54	63	57	76	19,0	48	49	4,0	49,0	1,1	49
	18	15	9356	98	56	62	58	77	20,0	47	50	4,0	47,0	0,9	48
	19	15	9367	97	56	55	54	71	20,0	47	52	4,0	48,0	0,7	49
	20	15	9376	95	57	58	55	75	21,0	49	50	4,0	47,0	1,1	47
	21	15	9429	97	53	60	56	77	24,0	49	51	4,0	48,0	1,9	48
	22	15	9463	99	56	59	56	77	24,0	48	49	4,0	46,0	2,1	47
	23	15	9489	97	55	56	56	76	24,0	48	50	4,0	50,0	2,7	46
	24	15	9501	99	54	55	55	77	25,0	49	49	3,9	47,0	5,6	45
	25	15	9567	96	56	50	57	75	26,0	48	49	4,0	48,0	7,3	47
	26	15	9625	98	54	50	56	77	26,0	49	50	4,0	49,0	9,5	46
	27	15	9649	97	57	56	57	75	26,0	48	51	4,0	48,0	14,0	47
	28	15	9641	98	57	55	56	78	26,0	47	52	4,7	51,0	17,0	47
	29	15	9643	97	54	57	55	79	26,0	48	51	6,2	48,0	20,0	48
	30	15	9650	97	55	55	56	74	25,0	46	48	13,0	49,0	23,0	47
	31	15	9659	98	56	59	56	75	27,0	49	50	23,0	51,0	27,0	46
	32	15	9667	98	57	58	57	78	26,0	49	51	33,0	50,0	31,0	46
33	15	9668	97	56	57	56	76	26,0	46	51	40,0	48,0	35,0	47	

Окончание таблицы 3.15

Наименование раствора		Объём раствора, см ³	Массовая концентрация, мг/дм ³												
			Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Фракции элюата	34	15	9673	99	59	59	55	76	27,0	47	50	44,0	47,0	38,0	47
	35	15	9668	95	57	60	57	74	27,0	49	48	45,0	52,0	39,0	47
	36	15	9672	95	56	60	56	76	26,0	49	51	47,0	48,0	41,0	48
	37	15	9667	98	56	57	54	75	27,0	48	49	47,0	51,0	43,0	48
	38	15	9671	98	55	58	56	76	27,0	48	48	48,0	51,0	48,0	48
	39	15	9664	97	58	60	57	76	27,0	49	52	50,0	49,0	49,0	47
Десорбат		50	2,3	1,2	0,1	0,7	3,4	1,7	47,0	2,3	0,04	372	4,0	316	0,4

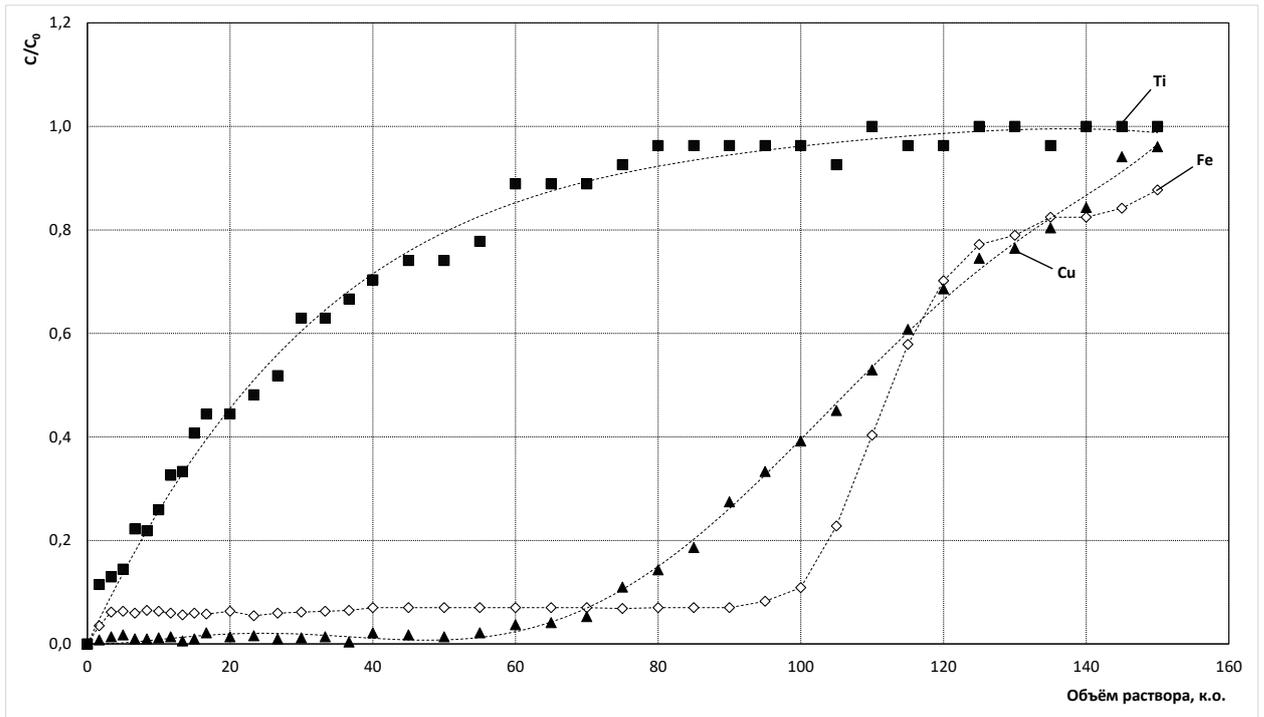


Рисунок 3.17 – Выходные кривые сорбции примесных ионов из раствора LiCl на сорбенте АКСИОНИТ 3С

Таблица 3.16 – Результаты сорбции примесных ионов из раствора LiCl (рН = 1,2) в динамических условиях на сорбенте Lewatit MonoPlus TP-260.

Наименование раствора		Объём раствора, см ³	Массовая концентрация, мг/дм ³												
			Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Исходный раствор		645	8091	84	57	49	49	60,0	8,4	52	60,0	60,0	51	48,0	52,0
Фракции элюата	1	5	7586	76	13	0,2	43	4,1	2,6	4,7	0,0	0,2	27	0,1	0,9
	2	5	8098	81	35	0,3	48	8,1	2,9	9,1	0,1	0,4	46	0,3	0,8
	3	5	8068	84	51	0,4	47	26,0	3,1	19,0	0,4	0,6	50	1,0	0,9
	4	5	8081	82	54	0,2	46	34,0	3,2	29	1,0	0,7	50	2,2	1,0
	5	5	8048	86	56	0,6	47	54,0	4,7	37	1,9	0,5	51	3,9	1,3
	6	5	8016	82	56	0,3	46	55,0	5,9	46	4,4	0,6	51	6,6	2,2
	7	5	8022	82	56	1,2	46	60,0	6,0	51	7,7	0,7	51	10,0	2,7
	8	5	8084	86	56	1,6	51	61,0	6,7	52	12,0	0,9	51	14,0	3,9
	9	5	8055	85	56	1,3	49	62,0	7,1	54	16,0	0,8	51	19,0	5,3
	10	5	8036	86	59	2,1	47	61,0	7,8	53	19,0	1,1	52	22,0	6,7
	11	10	8098	84	57	2,0	47	62,0	8,0	50	28,0	1,2	51	29,0	10,0
	12	10	8063	84	56	1,8	46	61,0	7,9	52	37,0	1,3	50	36,0	17,0
	13	10	8054	82	56	1,9	47	58,0	8,1	51	45,0	1,2	50	40,0	21,0
	14	10	8048	84	57	2,1	46	59,0	8,1	53	52,0	1,4	51	44,0	26,0
	15	10	8099	82	56	3,5	47	60,0	8,0	53	54,0	1,5	49	43,0	31,0
	16	10	8066	82	57	3,9	46	58,0	7,8	52	59,0	1,7	50	45,0	36,0

Продолжение таблицы 3.16

Наименование раствора		Объём раствора, см ³	Массовая концентрация, мг/дм ³												
			Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Фракции элюата	17	10	8047	85	57	6,0	50	56	7,9	52	59,0	1,8	50	48,0	41,0
	18	10	8039	85	56	7,6	48	56	8,1	52	61,0	1,6	51	49,0	45,0
	19	10	8001	86	57	10,0	51	59	8,0	50	60,0	1,7	51	50,0	47,0
	20	10	8015	86	58	12,0	51	58	7,8	51	62,0	1,6	52	49,0	49,0
	21	15	8042	86	59	13,0	51	60	8,1	52	60,0	2,1	51	51,0	48,0
	22	15	8078	85	57	18,0	47	56	8,2	51	59,0	2,3	51	50,0	50,0
	23	15	8063	84	57	25,0	46	57	7,9	52	60,0	1,9	51	50,0	49,0
	24	15	8007	85	57	31,0	48	56	7,8	53	59,0	2,9	51	50,0	49,0
	25	15	8017	82	58	33,0	47	59	7,8	52	59,0	3,0	51	51,0	49,0
	26	15	8090	86	58	38,0	49	62	8,1	53	58,0	3,2	52	52,0	52,0
	27	15	8064	86	57	41,0	51	56	8,0	53	59,0	3,1	51	49,0	48,0
	28	15	8045	85	56	43,0	51	62	8,0	50	60,0	3,5	50	51,0	51,0
	29	15	8046	86	55	44,0	51	60	7,8	51	58,0	4,0	50	48,0	52,0
	30	15	8034	84	54	46,0	51	59	8,2	49	59,0	3,8	49	50,0	52,0
	31	15	8100	84	54	48,0	51	60	7,9	49	58,0	4,0	50	51,0	50,0
	32	15	8097	86	54	51,0	51	58	8,2	49	60,0	4,6	50	51,0	52,0
	33	15	8072	83	54	52,0	51	61	7,8	48	61,0	5,1	49	50,0	52,0
34	15	8000	86	55	50,0	48	58	7,9	49	59,0	4,8	49	51,0	53,0	

Продолжение таблицы 3.16

Наименование раствора		Объём раствора, см ³	Массовая концентрация, мг/дм ³												
			Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Фракции элюата	35	15	8075	86	56	52,0	51	59	7,9	50	60,0	5,2	50	49,0	52,0
	36	15	8043	84	54	50,0	51	60	8,1	50	61,0	5,6	49	50,0	53,0
	37	15	8081	84	54	51,0	51	61	8,1	53	60,0	5,8	49	51,0	53,0
	38	15	8027	86	59	52,0	51	59	7,9	52	61,0	6,1	50	49,0	50,0
	39	15	8074	86	57	50,0	51	62	7,9	51	60,0	6,3	48	49,0	52,0
	40	15	8043	86	56	49,0	51	58	8,1	50	59,0	5,9	50	52,0	51,0
	41	15	8080	86	56	50,0	51	59	8,0	51	61,0	6,4	52	49,0	53,0
	42	15	8008	86	57	49,0	47	61	8,0	51	60,0	6,5	50	50,0	51,0
	43	15	8052	86	54	50,0	46	62	7,9	51	59,0	6,4	49	52,0	49,0
	44	15	8004	86	57	50,0	50	60	7,7	51	60,0	6,7	50	51,0	50,0
	45	15	8013	86	56	50,0	51	59	7,9	51	61,0	6,8	50	51,0	50,0
	46	15	8045	85	55	52,0	47	60	7,8	51	61,0	7,3	49	51,0	51,0
	47	15	8027	86	57	49,0	51	61	7,9	50	59,0	9,4	49	51,0	52,0
	48	15	8058	86	56	50,0	48	59	7,8	50	60,0	13,5	49	49,0	53,0
	49	15	8099	85	55	49,0	47	60	8,1	52	61,0	15,4	50	52,0	51,0
50	15	8055	86	57	50,0	47	58	8,0	52	60,0	17,8	50	50,0	50,0	

Окончание таблицы 3.16

Наименование раствора		Объём раствора, см ³	Массовая концентрация, мг/дм ³												
			Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Фракции элюата	51	15	8062	85	56	52,0	49	60	8,0	52	61,0	23,7	50	49,0	52,0
	52	15	8046	84	57	51,0	49	59	7,9	51	59,0	29,6	48	49,0	51,0
	53	15	8089	86	56	49,0	50	61	8,1	52	61,0	34,0	49	49,0	52,0
Десорбат		50	1,7	3,4	1,3	171	0,4	5,0	0,9	0,8	78,1	673	0,5	26,0	89,0

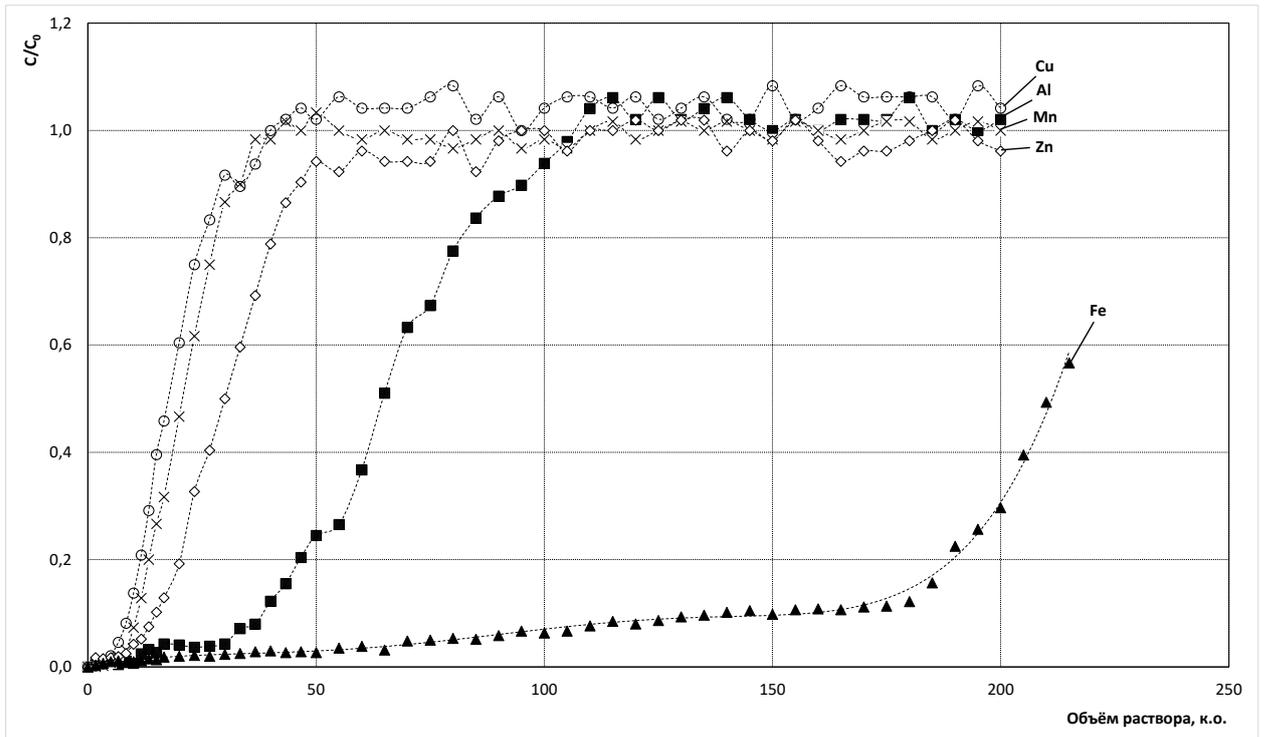


Рисунок 3.18 – Выходные кривые сорбции примесных ионов из раствора LiCl на сорбенте Lewatit MonoPlus TP-260

В целом, по результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод, что сорбционная доочистка кислого раствора LiCl возможна только от примесей ряда цветных металлов. Остальные примеси, в частности примеси щелочных и щелочноземельных металлов в условиях эксперимента практически не сорбируются. Для удаления примесей Fe, Al, Zn, Mn, Cu наиболее целесообразно использовать хелатный катионит Lewatit MonoPlus TP-260. Также для удаления Cu, Fe может быть использован карбоксильный катионит АКЦИОНИТ ЗС. Важным преимуществом указанных катионитов является низкое сродство к литию (катиониты практически не сорбируют литий), что исключает потери лития на стадии сорбции примесей.

Хотя, как было показано выше, сорбционная доочистка кислых растворов хлорида лития от ряда примесей возможна ее практическая реализация связана с существенными технологическими издержками, обусловленным прежде всего необходимостью разбавлять (до значения около 10 г/дм^3 по литию), а затем снова упаривать водные растворы полученного хлорида лития. В связи с этим наиболее целесообразным является предотвращение загрязнения готового хлорида лития на стадии конверсии карбоната лития в хлорид за счет использования чистой соляной кислоты и подбора технологического оборудования.

3.3. Лабораторная апробация технологии переработки модельных водно-хвостовых растворов

Для выработки обоснованных исходных данных на проектирование опытно-промышленной установки переработки литийсодержащих ВХР в лабораторных условиях была проведена вся последовательность технологических операций, включая операции обращения с вторичными литийсодержащими потоками и получение конечных продуктов карбоната и хлорида лития, полностью удовлетворяющих предъявляемым требованиям.

3.3.1. Получение высокочистого карбоната лития из модельных растворов

В ходе проведения работ по лабораторной апробации технологии были использованы специально приготовленные модельные растворы, имитирующие литийсодержащие ВХР установок утилизации гидрида лития, представляющие собой водный растворы гидроксида лития с концентрацией около 40 г/дм³ (10 г/дм³ по литию), содержащие примеси Na, Mg, Si, K, Ca в количестве не менее 0,1 % масс. и примеси Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn в количестве не менее 1,0 % масс. в смеси элементов Li, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn (см. табл. 2.3). Методика приготовления модельных растворов приведена в разделе 2.1.2.

Полученная смесь представляла собой суспензию темно-коричневого цвета. Для отделения взвесей осадков модельную смесь фильтровали под вакуумом с использованием установки, выполненной из полипропилена и состоящей из фильтрующей воронки и приемной емкости. Фильтрацию проводили через полипропиленовый нетканый материал, уложенный на днище воронки. Для полного удаления остатков жидкости из осадка его несколько раз промывали на фильтре дистиллированной водой. Промытый осадок количественно собрали, высушили на воздухе при температуре 105 °С и взвесили. По результатам взвешивания концентрация взвешенных веществ в исходной смеси составила 0,69 г/дм³.

В табл. 3.17. приведен химический состав фильтрата, объединенного с промывными водами.

Таблица 3.17 – Химический состав модельного раствора после механической фильтрации

Массовая концентрация, мг/дм ³													
Li	Na	K	Ca	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
8150	74	67	32	25	58	65	< 0,1	25	< 0,1	0,9	< 0,1	51	66

Полученные результаты анализа фильтрата показывают, что на стадии механической фильтрации из раствора практически полностью удаляются примеси Ti, Mn, Fe и Ni. В растворе, наряду с литием остаются примеси Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Cr, Cu и Zn. Все последующие операции проводили с фильтратом указанного состава.

Процесс карбонизации проводили на установке, схема которой была представлена на рис. 2.1. Для этого порцию фильтрата помещали в емкость из нержавеющей стали и барботировали через раствор углекислый газ из баллона с расходом около 10 дм³/ч. Контроль над протеканием процесса осуществляли путем непрерывного измерения значений pH и электропроводности жидкой фазы.

После 1,5-2,0 ч барботажа значение pH жидкой фазы стабилизировалась на уровне 7,8-8,1, что свидетельствовало о прекращении процесса конверсии гидроксида лития в гидрокарбонат. По внешнему виду полученный продукт представлял собой мутный светло-желтый раствор, содержащий мелкодисперсный осадок белого цвета. Для фильтрации полученного раствора использовали ультрафильтрационную установку, состоящую из ультрафильтрационного модуля, снабженного керамической мембраной с размером пор 0,05 мкм. Конструкция установки приведена в разделе 2.5, методика проведения экспериментов – в разделе 3.5. В результате получили фильтрат и сгущенную суспензию осадков. Суспензию отфильтровали под вакуумом, осадок на фильтре несколько раз промыли на фильтре дистиллированной водой. Промытый осадок количественно собрали, высушили на воздухе при температуре 105 °С и взвесили. По результатам взвешивания концентрация взвешенных веществ в растворе после карбонизации – 0,18 г/дм³.

Фильтрат и промывные воды объединили, химический состав объединенного раствора приведен в табл. 3.18.

Таблица 3.18 – Химический состав фильтрата после ультрафильтрации

Массовая концентрация, мг/дм ³													
Li	Na	K	Ca	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
5780	49	54	16	9	< 0,1	65	< 0,1	17	< 0,1	< 0,1	< 0,1	20	9,2

Полученные результаты показывают, что на стадии ультрафильтрации из раствора дополнительно удаляются примеси Al (около 100 %), Cu (около 50 %) и Zn (около 85 %). Практически не происходит удаления примесей Na, K, Ca, Si и Cr.

Для сорбционной доочистки раствора LiHCO₃ от примесей был выбран иминокарбоксильный катионит российского производства марки АКЦИОНИТ СЗ в аммониевой форме. Сорбент в набухшем состоянии помещали в колонку, выполненную из

прозрачного полистирола с внутренним диаметром 14 мм, объем сорбента в колонке – 20 см³. Сорбент в NH₄⁺-форму переводили путем последовательной обработки в колонке раствором HNO₃ с концентрацией 3 моль/дм³, дистиллированной водой и раствором NH₄NO₃ с концентрацией 0,5 моль/дм³, рН=9,5 (подщелачивание аммиаком) до выравнивания рН на входе и выходе колонки. Затем колонку промывали дистиллированной водой до значения рН=7,5.

Сорбцию проводили путем пропускания исходного раствора сверху вниз со скоростью 40 см³/ч (2 к.о./ч) при помощи перистальтического насоса. После пропускания раствора сорбент промывали водой (2-3 к.о.), полученные фильтраты и промывные воды объединяли и анализировали. Химический состав раствора после сорбционной очистки представлен в табл. 3.19.

Таблица 3.19 – Химический состав раствора гидрокарбоната лития после сорбционной очистки

Массовая концентрация, мг/дм ³													
Li	Na	K	Ca	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
5600	47	53	< 0,1	< 0,1	< 0,1	58	< 0,1	16	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Полученные результаты показывают, что на стадии сорбционной очистки удаляются все примеси, кроме Na, K, Si и Cr.

Раствор LiHCO₃ после сорбционной очистки помещали в емкость из нержавеющей стали вместимостью 4 дм³ и нагревали на электрической плитке до кипения. Для уменьшения обрастания стенок емкости осадком, раствор непрерывно перемешивали при помощи электрической лопастной мешалки.

При нагреве раствора до температуры кипения наблюдается интенсивное газовыделение и вспенивание раствора вследствие прохождения реакции термического разложения LiHCO₃.

Газовыделение и вспенивание раствора прекращается примерно через 30-40 мин, затем раствор переходит в режим спокойного кипения, при этом в растворе образуется суспензия мелкокристаллического осадка карбоната лития. Затем раствор упаривали до 30-40 % от первоначального объема. Карбонат лития представляет собой осадок белого цвета, который после окончания нагрева быстро отстаивается с образованием прозрачного декантата.

Суспензию осадка карбоната лития количественно переносили на нутч-фильтр, выполненный из полипропилена. Фильтрацию проводили под вакуумом с использованием полипропиленового нетканого материала. Осадок на фильтре тщательно промывали

горячей (около 80 °С) дистиллированной водой. Фильтрат и промывные воды объединяли и использовали при получении следующей партии карбоната лития.

Промытый осадок количественно переносили в кварцевую чашку и высушивали на воздухе при температуре 105 °С до постоянной массы. После охлаждения осадок взвешивали и помещали в герметичную полиэтиленовую емкость.

Всего в процессе лабораторной апробации разработанной технологической схемы было проведено три операции наработки высокочистого карбоната лития с использованием свежих порций отфильтрованного модельного раствора. При проведении второй и третьей операции на стадию термического разложения и выпаривания раствора добавляли оборотный раствор (фильтраты и промывные воды со стадии промывки осадка карбоната лития).

В процессе проведения операций получено три партии безводного карбоната лития массой 91,15, 64,88 и 63,68 г – образцы ЛК-1, ЛК-2 и ЛК-3. Химический состав наработанных продуктов приведен в табл. 3.20.

Таблица 3 . 2 0 – Химический состав образцов карбоната лития ЛК-1, ЛК-2 и ЛК-3

Элемент	Массовая доля, % в образце:		
	ЛК-1	ЛК-2	ЛК-3
Li*	99,93	99,92	99,91
Na	0,008	0,007	0,008
Mg	0,003	0,006	0,004
Al	0,003	0,005	0,003
Si	0,007	0,005	0,008
K	0,003	0,004	0,004
Ca	0,01	0,01	0,02
Ti	0,01	0,01	0,01
Cr	0,001	0,001	0,001
Mn	0,0001	0,0002	0,0003
Fe	0,003	0,003	0,003
Ni	0,001	0,001	0,002
Cu	0,0003	0,0004	0,001
Zn	0,02	0,03	0,03
Сумма примесей	0,07	0,08	0,09
* Расчет содержания лития: 100 - сумма примесей, % масс.			

Представленные в табл. 3.20 результаты химического анализа свидетельствуют, что по показателям массовой доли Li в смеси элементов Li, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe,

Ni, Cu, Zn (не менее 99,9%) и массовой доли железа в смеси элементов Li, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn (не более 0,05%), в пределах погрешности измерений, все образцы наработанного продукта соответствуют требованиям, сформулированным в разделе 3.1.

Для определения распределения целевого компонента - лития на различных стадиях процесса все продукты, образующиеся взвешивали и определяли в них концентрацию лития. Полученные результаты по трем операциям приведены в табл.3.21-3.23.

Таблица 3.21 – Распределение лития на различных стадиях процесса. Первая партия

Наименование стадии	Наименование продукта	Масса продукта, г	Содержание лития, г/кг	Масса лития, г	Доля лития, % от исходного
Получение исходного раствора	Исходный раствор	3670	8,25	30,28	100
Карбонизация	Исходный раствор	3670	8,25	30,28	100
	Конечный раствор	3820	7,88	30,10	99,44
Фильтрация и промывка	Исходный раствор	3800	7,88	29,94	98,88
	Конечный раствор	4210	7,08	29,81	98,47
Сорбция и промывка	Исходный раствор	4190	7,08	29,67	97,98
	Конечный раствор	4250	6,93	29,45	97,30
Упаривание	Исходный раствор	4230	6,93	29,31	96,80
	Конечный раствор	1350	2,31	3,12	10,30

Таблица 3.22 – Распределение лития на различных стадиях процесса. Вторая партия

Наименование стадии	Наименование продукта	Масса продукта, г	Содержание лития, г/кг	Масса лития, г	Доля лития, % от исходного
Получение исходного раствора	Исходный раствор	1790	7,07	12,66	100,0
Карбонизация	Исходный раствор	1790	7,07	12,66	100,0
	Конечный раствор	1860	6,64	12,35	97,59
Фильтрация и промывка	Исходный раствор	1850	6,64	12,28	97,00
	Конечный раствор	2145	5,47	11,73	92,71
Сорбция и промывка	Исходный раствор	2045	5,47	11,19	88,38
	Конечный раствор	2170	5,20	11,28	89,16
Упаривание	Исходный раствор 1	2140	5,20	11,12	87,84
	Исходный раствор 2 (со стадии упарки первой партии)	1725	2,19	3,78	29,85
	Конечный раствор	1925	2,20	4,24	33,46

Таблица 3.23 – Распределение лития на различных стадиях процесса. Третья партия

Наименование стадии	Наименование продукта	Масса продукта, г	Содержание лития, г/кг	Масса лития, г	Доля лития, % от исходного
Получение исходного раствора	Исходный раствор	1750	7,01	12,27	100,0
Карбонизация	Исходный раствор	1750	7,01	12,27	100,0
	Конечный раствор	1825	6,70	12,23	99,67
Фильтрация и промывка	Исходный раствор	1820	6,70	12,19	99,35
	Конечный раствор	2095	5,78	12,11	98,71
Сорбция и промывка	Исходный раствор	2010	5,78	11,62	94,70
	Конечный раствор	2040	5,60	11,42	93,12
Упаривание	Исходный раствор 1	2015	5,60	11,28	91,93
	Исходный раствор 2 (со стадии упарки второй партии)	1845	2,20	4,06	33,09
	Конечный раствор	1615	1,97	3,18	25,93

Приведенные в таблицах расчеты показывают, что на стадиях карбонизации, ультрафильтрации и сорбционной очистки потерь лития практически не происходит. Прямой выход готового продукта – карбоната лития составляет 70-75 %, остальная часть (25-30 %) лития находится в оборотных растворах и используется при получении следующих партий продукта.

3.3.2. Переработка оборотных литийсодержащих растворов

Из материалов, представленных в предыдущем разделе видно, что в процессе получения и очистки карбоната лития происходит постепенное накопление ионов натрия и

калия в оборотных растворах технологической схемы, образующихся после фильтрации и промывки карбоната лития. Концентрация ионов Na и K в исходном растворе перед упаркой третьей партии карбоната лития (продукт ЛК-3) составила 110 и 63 мг/дм³, а в оборотном растворе (фильтрат и промывные воды) – 240 и 150 мг/дм³ соответственно.

Для моделирования процесса с многократным использованием оборотного раствора была проведена операция наработки четвертой партии карбоната лития по следующей методике. Стадии наработки, включающие карбонизацию, фильтрацию и сорбционную очистку проводили аналогично третьей партии (см. табл. 3.23). В результате было получено 2065 г раствора с концентрацией лития 5,73 г/дм³.

Затем в раствор внесли насыщенные растворы NaHCO₃ и KHCO₃ до достижения концентрации ионов Na и K 1,5 и 1,0 г/дм³, что соответствует растворам после проведения 13-15 циклов очистки с оборотом раствора. Этот раствор объединили с оборотным раствором после наработки третьей партии. Получено 3680 г раствора с концентрацией лития 4,08 г/дм³. Раствор упарили до 1335 г. Выпавший осадок отфильтровали, промыли горячей водой и высушили. Получили 56,15 г карбоната лития (образец ЛК-4).

Затем фильтрат и промывные воды (1770 г) доупарили до 93 г. Выпавший осадок промыли горячей водой и высушили. Получили осадок карбоната лития (образец ЛК-5) массой 17,28 г.

Для очистки (аффинажа) продукта ЛК-5 12,75 г образца распульповали в 340 мл воды и барботировали через суспензию углекислый газ в течение 1 ч до полного растворения осадка. Полученный раствор (365 г) упаривали до конечной массы 116 г, выпавший осадок отфильтровали, промыли горячей водой и высушили. Получили 7,45 г карбоната лития (образец ЛК-6). Результаты химического анализа образцов ЛК-4, ЛК-5 и ЛК-6 представлены в табл. 3.24.

Таблица 3.24 – Химический состав образцов карбоната лития ЛК-4, ЛК-5 и ЛК-6

№ п/п	Элемент	Содержание примеси, % масс. в образце:		
		ЛК-4	ЛК-5	ЛК-6
1	Na	0,04	0,10	0,04
2	Mg	0,006	0,006	0,02
3	Al	0,005	0,01	0,01
4	Si	0,02	0,04	0,02
5	K	0,03	0,07	0,02
6	Ca	0,02	0,02	0,07
7	Ti	0,01	0,01	0,01
8	Cr	0,001	0,003	0,002
9	Mn	0,0001	0,0002	0,0006
10	Fe	0,007	0,004	0,01
11	Ni	0,0008	0,002	0,003
12	Cu	0,0006	0,002	0,002
13	Zn	0,03	0,02	0,08
Сумма примесей	–	0,1705	0,2872	0,2876
14	Li*	99,83	99,71	99,71

* Расчет содержания лития: 100 - сумма примесей, % масс.

На основании данных, представленных в табл. 3.24 можно сделать вывод, что после проведения 13-15 циклов очистки с оборотом раствора, качество получаемого карбоната лития (образец ЛК-4), в пределах погрешности определения, остается на первоначальном уровне. Карбонат лития, полученный после глубокой упарки маточного раствора (образец ЛК-5) всего на 0,1 % более грязный, по сравнению с основным продуктом. После дополнительного аффинажа карбоната лития путем повторного растворения и осаждения (образец ЛК-6), содержание щелочных металлов снижается до первоначального уровня, тогда как, содержание остальных примесей остается на прежнем уровне или несколько возрастает.

Таким образом, на этапе лабораторной апробации технологической схемы было показано, что многократное (не менее 15 циклов) использование оборотного раствора не приведет к заметному ухудшению качества нарабатываемого карбоната лития.

3.3.3. Конверсия карбоната лития в безводный хлорид лития

На этапе лабораторной апробации предложенной технологической схемы переработки литийсодержащих ВХР в части получения высокочистого безводного хлорида лития наибольший практический интерес представляют два вопроса:

- экспериментальное подтверждение возможности получения твердого хлорида лития заданного химического состава из очищенного карбоната лития;
- обоснованный выбор оптимальных условий получения (сушки) безводного хлорида лития.

Как уже отмечалось, для перевода карбоната лития в хлорид лития предполагается использовать реакцию растворения Li_2CO_3 в соляной кислоте.

Для осуществления процесса в лабораторных условиях взяли 45,15 г смеси предварительно наработанных образцов карбоната лития ЛК-1, ЛК-2 и ЛК-3 (см. раздел 3.3.1). Смесь поместили в кварцевую чашку, смочили дистиллированной водой и постепенно приливали 32 %-ный раствор соляной кислоты марки «о.с.ч.». Реакция сопровождается сильным газовыделением и разогреванием смеси. После окончания реакции образовался прозрачный раствор хлорида лития массой 120,4 г. Концентрация LiCl в растворе 21,4 % масс. плотность раствора – 1,322 г/см³. Полученный раствор количественно перенесли в тефлоновую выпарную чашу и нагревали в муфельной печи при температуре 250 °С в течение 8 ч до получения безводного продукта.

После охлаждения до температуры 60 °С продукт количественно пересыпали в герметичную пластиковую емкость и взвесили. Масса полученного хлорида лития составила 50,52 г, выход продукта – 97,6 % от теоретического. Для хранения емкость с продуктом поместили в эксикатор, заполненный свежепрокаленным силикагелем.

Содержание примесей в наработанном образце хлорида лития представлено в табл. 3.25.

Таблица 3.25 – Химический состав хлорида лития

Массовая доля примеси, %												
Na	K	Ca	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
0,002	0,003	0,006	0,002	0,002	0,003	0,009	0,001	0,0008	0,002	0,0001	0,0001	0,008

Сумма примесей в полученном образце хлорида лития составила 0,0390%, а содержание основного вещества – 99,96%, что полностью соответствует требованиям к хлориду лития сформулированным в разделе 3.1 (см. табл. 3.2).

Для определения оптимальных режимов обезвоживания (сушки) хлорида лития был проведен специальный эксперимент. Из сухого карбоната лития был приготовлен концентрированный раствор хлорида лития в соответствии с вышеописанной методикой. Полученный раствор хлорида лития упаривали на электрической плитке при температуре около 90 °С (контроль температуры осуществляли с помощью ртутного термометра). Упаривание раствора проводили до начала выделения кристаллов хлорида лития. Образующиеся кристаллы с помощью керамической ложки переносили из горячего раствора на фильтровальную бумагу. Далее порцию хлорида лития сушили до постоянной массы в сушильном шкафу. По окончании сушки от порошка отбирали пробу на рентгенофазовый анализ. Каждую следующую порцию порошка сушили при более высокой температуре. Полученные результаты эксперимента представлены в табл. 3.26.

Таблица 3.26 – Условия сушки образцов хлорида лития и их фазовый состав

Условия сушки		Массовая доля фаз, %	
Температура, °С	Время, ч	LiCl	LiCl·H ₂ O
110	20	82	18
150	20	89	11
200	10	93	7
250	8	98	2
		100*	0

* Сушка осуществлялась непосредственно в дифрактометрической кювете, анализ проведен сразу после выгрузки из сушильного шкафа.

Как видно из данных, представленных в табл. 3.26, повышение температуры сушки хлорида лития до 250 °С способствует практически полному разложению фазы LiCl·H₂O в продукте, однако получение безводного образца крайне затруднено вследствие обратного поглощения влаги из атмосферного воздуха. Монофазный продукт хлорида лития был получен только в случае полного исключения контакта образца с воздухом. Таким образом, при получении и анализе безводного хлорида лития необходимо учитывать его способность активно поглощать влагу из окружающей среды. В промышленных условиях температура сушки хлорида лития должна быть не менее 200 °С и определяться стойкостью конструкционных материалов по отношению к коррозии.

Для уточнения теплофизических характеристик процесса сушки (прежде всего определения температуры разложения кристаллогидрата) изучено изменение массы и тепловые эффекты в образце хлорида лития в интервале температур от 30 до 700 °С. Для

проведения термогравиметрического анализа использовали термоанализатор Netzsch STA 449 F3. Результаты исследования представлены на рис. 3.19.

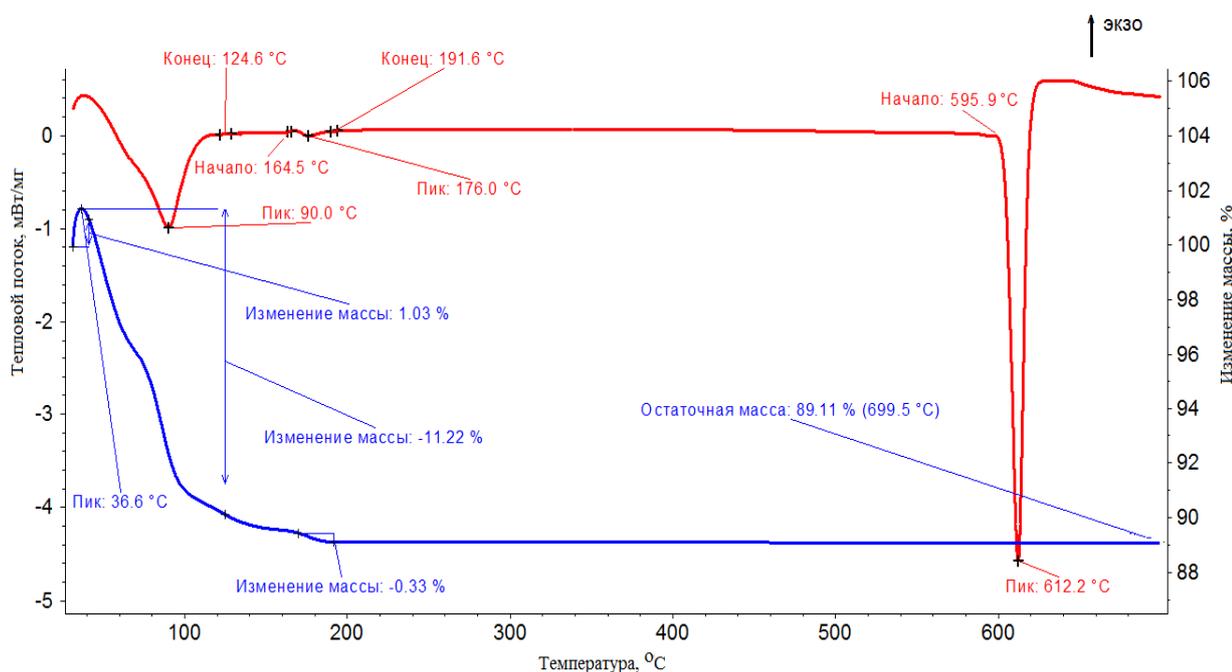


Рисунок 3.19 – Изменение массы и теплового потока образца хлорида лития при нагревании

Как видно из рис. 3.19, при нагревании образца хлорида лития наблюдаются следующие эффекты:

- при температурах от 36,6 до 124,6 °C (пик 90 °C) – эндотермические процессы удаление свободной, адсорбированной и большей части кристаллизационной воды, сопровождаемые потерей массы 11,2 %;
- при температурах от 164,5 до 191,6 °C (пик 176,0 °C) – эндотермический процесс удаления остатков кристаллизационной воды, потеря массы – 0,33 %;
- выше 595,6 °C (пик 612,2 °C) – эндотермический процесс плавления хлорида лития без потери массы образца.

Таким образом, для удаления кристаллизационной воды и получения безводного целевого продукта температура сушки должна составлять не менее 200 °C.

3.4. Принципиальная технологическая схема получения высокочистого карбоната лития и последующей его конверсии в безводный хлорид лития

По результатам выполненных экспериментальных работ была предложена принципиальная технологическая схема процесса получения высокочистого карбоната лития из литийсодержащих ВХР. Разработанная технологическая схема представлена на рис. 3.20.

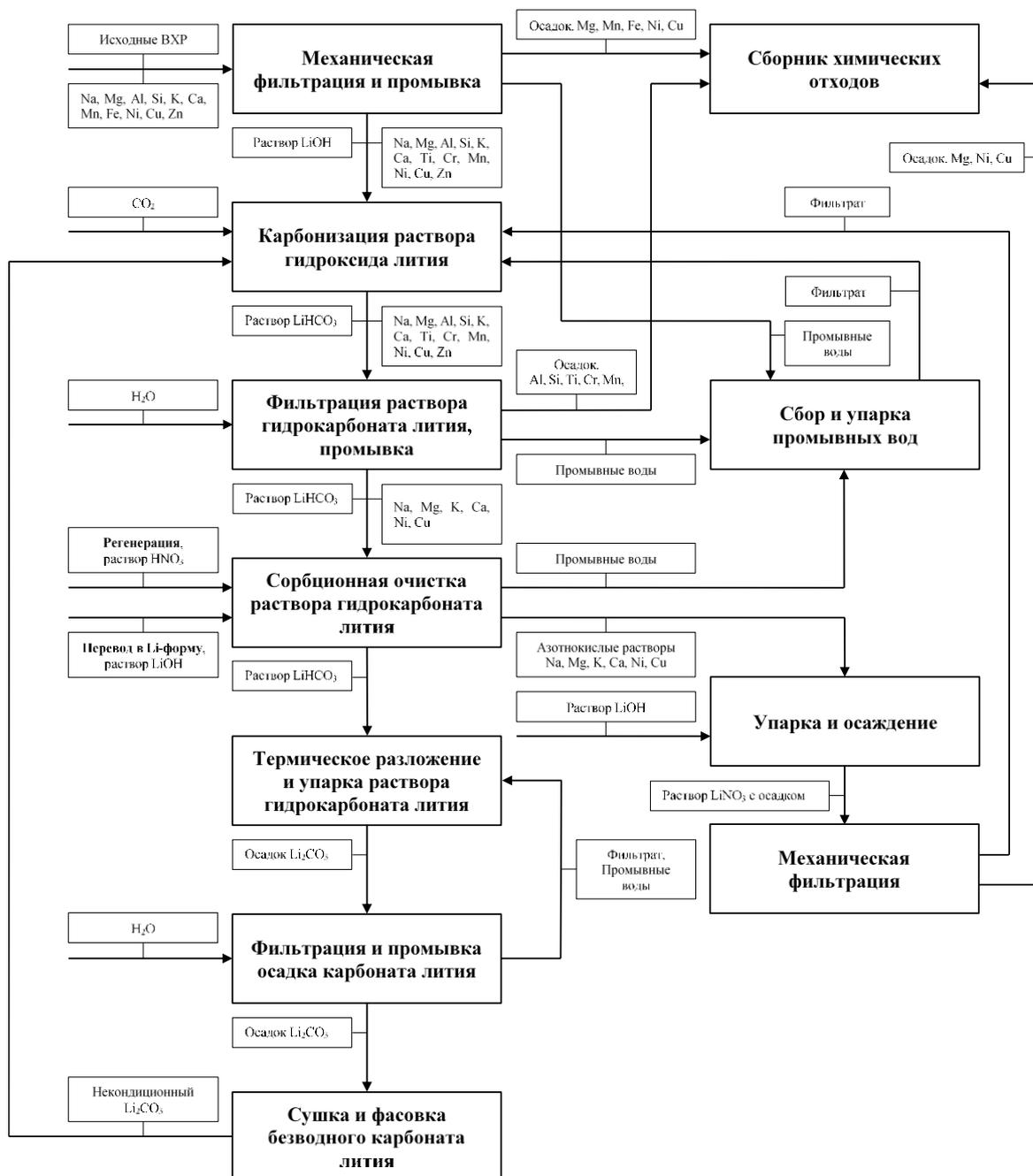


Рисунок 3.20 – Принципиальная технологическая схема процесса получения высокочистого карбоната лития из литийсодержащих ВХР

Технология получения высокочистого карбоната лития из литийсодержащих ВХР состоит из следующих стадий:

- механическая фильтрация исходных литийсодержащих ВХР (раствора гидроксида лития);
- обработка отфильтрованного раствора гидроксида лития газообразным углекислым газом (карбонизация) с получением раствора LiHCO_3 ;
- ультрафильтрационная очистка раствора LiHCO_3 ;
- сорбционная очистка отфильтрованного раствора LiHCO_3 от ионов щелочноземельных и цветных металлов на иминодиуксусном хелатном сорбенте;
- термическое разложение раствора LiHCO_3 с получением осадка Li_2CO_3 ;
- промывка и сушка готового продукта – карбоната лития;
- переработка оборотных литийсодержащих растворов.

Ниже приведено краткое описание вышеперечисленных стадий технологии выделения и очистки лития.

Механическая фильтрация исходного раствора гидроксида лития

Жидкие литийсодержащие ВХР представляют собой водные растворы гидроксида лития с концентрацией LiOH вплоть до близкой к насыщению. В качестве примесей в растворах содержатся Na , Mg , Al , Si , K , Ca , Ti , Cr , Mn , Fe , Ni , Cu , Zn . В этих условиях примеси Na , Al , Si , K , Ca , Ti , Cr , Zn находятся в растворенном виде, а примеси Mg , Mn , Fe , Ni , Cu полностью или частично – в виде осадков соответствующих гидроксидов. Для их отделения проводят фильтрацию раствора под вакуумом на нутч-филт্রে. Для снижения потерь лития проводят промывку осадка деионизированной водой. Фильтрат и промывные воды направляют на дальнейшую переработку, осадок – после анализа на литий – в сборник химических отходов.

Карбонизация отфильтрованного раствора гидроксида лития

Отфильтрованный раствор LiOH подвергают карбонизации – обработке углекислым газом с целью конверсии гидроксида лития в гидрокарбонат лития. Углекислый газ подают из баллонов, им же производится барботаж (перемешивание) реакционной смеси. Процесс ввода газа в раствор осуществляют при помощи керамических или титановых диспергаторов. В процессе карбонизации контролируют температуру, электропроводность и pH раствора. Процесс карбонизации проводят при температуре не выше $25\text{ }^\circ\text{C}$, в случае превышения температуры в аппарате для карбонизации следует предусмотреть систему принудительного охлаждения. Контроль над протеканием процесса проводят путем измерения электропроводности и pH жидкой фазы.

Ультрафильтрационная очистка раствора гидрокарбоната лития

Раствор после окончания карбонизации содержит растворимый гидрокарбонат лития и нерастворимые соединения Al, Si, Ti, Cr, Mn, Zn в виде мелкодисперсных и коллоидных частиц. Для отделения нерастворимых примесей проводят ультрафильтрационную очистку с использованием ультрафильтрационных керамических мембран. Фильтрат направляют на дальнейшую переработку, промывной раствор – в сборник промвод, осадок – в сборник химических отходов.

Сорбционная очистка отфильтрованного раствора гидрокарбоната лития

После фильтрации раствор LiHCO_3 содержит, в основном, примеси Na, Mg, K, Ca, Ni, Cu. Для очистки от щелочноземельных и цветных металлов проводят сорбционную очистку с использованием иминодиуксусного хелатного сорбента российского производства марки АКСИОНИТ С3 или его зарубежных аналогов (Amberlite IRC 748, Purolite S-930).

Сорбцию проводят в динамическом режиме путем пропускания исходного раствора через слой сорбента в аммониевой форме со скоростью 2-3 колоночных объемов (к.о.) в час. Примерный ресурс работы сорбента до наступления проскока поглощаемых ионов – 500 к.о. После насыщения сорбент промывают водой для удаления остатков исходного раствора. Объем промывки – 3-5 к.о. Промывной раствор направляют в сборник промвод. Затем сорбент регенерируют раствором HNO_3 с концентрацией 1 моль/дм³, объем 5-6 к.о, промывают водой, переводят в аммиачную форму путем пропускания водного раствора аммиака и используют повторно в следующем цикле очистки. Отработанные азотнокислые растворы передают в сборник кислых отходов и перерабатывают, как химические отходы, например, методом нейтрализации щелочью или известью.

Термическое разложение и упарка раствора гидрокарбоната лития

Очищенный раствор LiHCO_3 передают на термическое разложение и упарку с получением осадка Li_2CO_3 . Процесс проводят в аппарате с рубашкой, снабженном лопастной мешалкой при температуре кипения раствора 103-105 °С при непрерывном перемешивании раствора для предотвращения обрастания стенок аппарата кристаллами Li_2CO_3 . Конечный объем упаренного раствора – 25-30 % от первоначального объема.

Отделение, фильтрация и промывка осадка карбоната лития

После окончания выпарки раствор вместе с суспензией осадка Li_2CO_3 при температуре 80-90 °С выдают на вакуумный нутч-фильтр. Осадок промывают на фильтре горячей (60-80 °С) водой не менее трех раз при соотношении Т: Ж = 1: 1. Фильтрат и промывные воды возвращают на предыдущую стадию разложения и упарки раствора

LiHCO_3 , а промытый осадок Li_2CO_3 – на стадию сушки и фасовки. Выход лития в осадок – около 70 % от исходного количества лития, взятого на переработку.

Сушка и фасовка готового продукта – карбоната лития

Промытый на нутч-филт্রে осадок карбоната лития переносят в емкости (поддоны) из титана и сушат на воздухе при температуре 100-105 °С до полного удаления воды. Затем сухой осадок охлаждают на воздухе и расфасовывают в соответствующую тару. В случае получения некондиционного продукта его направляют на повторную очистку на стадию карбонизации.

Переработка оборотных и промывных вод

Фильтраты и промывные воды со стадии получения осадка Li_2CO_3 направляют на стадию разложения и упарки раствора LiHCO_3 .

Промывные воды объединяют, упаривают в 10-15 раз и направляют на стадию карбонизации.

Всего в оборотных и промывных растворах постоянно находится около 25-30 % от исходного количества лития, взятого на переработку. В процессе их переработки в них постепенно накапливаются примеси щелочных металлов (натрия и калия), примеси остальных элементов выводятся на соответствующих стадиях. При накоплении примесей Na и K, в концентрациях, не позволяющих получать кондиционный продукт, часть оборотного раствора выводится из цикла и подвергается дополнительной переработке. В качестве варианта может быть предложено, например, осаждение лития в виде карбоната с использованием карбоната аммония.

Глава 4. Опытная промышленная установка получения высокочистого карбоната и хлорида лития из литийсодержащих водно-хвостовых растворов

4.1. Исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки (материальный баланс)

Результаты проведенных исследований были положены в основу технического задания на проектирование опытно-промышленной установки переработки ЛВХР, получения высокочистого карбоната и хлорида лития. На этапе подготовки задания на проектирование был проведен расчет материального баланса опытно-промышленной установки.

Материальный баланс технологии получения высокочистого карбоната лития из литийсодержащих ВХР составлен исходя из следующих исходных данных:

- производительность установки – 500 кг в год (по литию);
- число рабочих дней в году – 250;
- количество рабочих часов в день – 16 (2 смены по 8 ч).

Следующие данные для расчета материального баланса приняты исходя из результатов апробации предложенной технологии переработки ЛВХР в лабораторных условиях (раздел 3.3):

- концентрация LiOH в исходных ЛВХР – 40 г/дм³ (10 г/дм³ по литию);
- концентрация осадков в исходных ЛВХР – 0,8 г/дм³;
- концентрация осадков в растворах после карбонизации – 0,2 г/дм³;
- расход углекислого газа для карбонизации раствора LiOH, рассчитывали исходя из трехкратного избытка CO₂ от стехиометрии реакции;
- расчет количества сорбента проводили исходя из состава фильтрата (раствора LiHCO₃). При расчетах принят состав, мг/дм³: Li – 5780, Na – 50, K – 25, Ca – 1, Cr – 17, Cu – 20, Zn – 10. Общая концентрация сорбируемых компонентов (Ca, Cu, Zn) составляет 0,48 ммоль/дм³ (моль/м³). Общее количество необходимого сорбента марки АКЦИОНИТ СЗ в балансе оценено равным 150 дм³.

Рассчитанный материальный баланс технологии получения высокочистого карбоната лития из водных литийсодержащих ВХР представлен в табл. 4.1.

Таблица 4.1 – Материальный баланс технологии получения высокочистого карбоната лития из ЛВХР

Стадия процесса	Исходные продукты			Конечные продукты		
	Продукт	Количество, в год	Количество, в сутки	Продукт	Количество, в год	Количество, в сутки
Исходные ВХР	ВХР	50 м ³	0,2 м ³	–	–	–
Фильтрация и промывка	ВХР	50 м ³	0,2 м ³	Фильтрат 1	50 м ³	0,2 м ³
	Вода	20 м ³	0,08 м ³	Пром. вода 1	20 м ³	0,08 м ³
	–	–	–	Фильтрат 1 + Пром. вода 1	70 м ³	0,28 м ³
	–	–	–	Осадок 1	40 кг	0,16 кг
Карбонизация	Фильтрат + Пром. вода	70 м ³	0,28 м ³	Раствор LiHCO ₃	70 м ³	0,28 м ³
	CO ₂	10 т (5100 м ³)	40 кг (20 м ³)	–	–	–
Ультрафильтрация (УФ)	Раствор LiHCO ₃	70 м ³	0,28 м ³	Фильтрат 2	65 м ³	0,26 м ³
	–	–	–	Концентрат	5 м ³	0,02 м ³
Фильтрация и промывка концентрата УФ	Концентрат	5 м ³	0,02 м ³	Фильтрат 3+ Пром. вода 2	7 м ³	0,03 м ³
	Вода	2 м ³	0,01 м ³	Осадок 2	14 кг	0,056 кг

Стадия процесса	Исходные продукты			Конечные продукты		
	Продукт	Количество, в год	Количество, в сутки	Продукт	Количество, в год	Количество, в сутки
Сорбция и промывка сорбента	Фильтрат 2 + Фильтрат 3 + Пром. вода 2	72 м ³	0,29 м ³	Фильтрат 4 + Пром. вода 3	84 м ³	0,34 м ³
	Вода	12 м ³	0,05 м ³	Отработанный сорбент	0,15 м ³	0,0006 м ³
	Сорбент	0,15 м ³	0,0006 м ³	–	–	–
Упаривание	Фильтрат 4 + Пром. вода 3	84 м ³	0,34 м ³	Упаренный раствор	30 м ³	0,12 м ³
	Оборотный раствор (фильтрат 5 + Пром. вода 4	45 м ³	0,18 м ³	Осадок Li ₂ CO ₃	2660 кг	10,6 кг
	Всего	129	0,52	Конденсат	54 м ³	0,22 м ³
Фильтрация и промывка осадка Li ₂ CO ₃	Упаренный раствор	30 м ³	0,12 м ³	Фильтрат 5 + Пром. вода 4	45 м ³	0,18 м ³
	Осадок Li ₂ CO ₃	2660 кг	10,6 кг	Осадок Li ₂ CO ₃	2625 кг	10,5 кг
	Вода	15 м ³	0,06 м ³	–	–	–
Получение LiCl	Li ₂ CO ₃	2625 кг	10,5 кг	LiCl	3020	12,0 кг
	HCl (36 %)	7200 кг	30 г	–	–	–

4.2. Выбор и коррозионные испытания материалов опытно-промышленной установки

В процессе получения карбоната лития и его конверсии в безводный хлорид лития конструкционные материалы контактируют со следующими средами:

- LiOH, водный раствор – концентрация около 40 г/дм³, температура 25-30 °С;
- LiHCO₃, водный раствор – концентрация около 80 г/дм³, температура 25-30 °С;
- Li₂CO₃, водный раствор – концентрация 8-10 г/дм³, температура около 105 °С (кипение);
- LiCl, водный раствор – 21 % масс., температура около 105 °С (кипение);
LiCl, твердая соль, температура около 200 °С.

Для проверки коррозионной стойкости различных материалов в указанных средах были проведены соответствующие испытания. Используемые материалы и условия проведения испытаний приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2 – Условия коррозионных испытаний

№	Среда (состав раствора)	Температура, °С	Время выдержки	Испытуемый материал
1	LiOH, раствор, 40 г/дм ³	25	1 месяц	X18H10T
2	LiOH, раствор, 40 г/дм ³	25	1 месяц	Полипропилен
3	Li ₂ CO ₃ , насыщенный раствор	около 90	5 суток	X18H10T
4	LiCl, раствор, 21 % масс.	около 90	5 суток	Цирконий йодидный
5	LiCl, раствор, 21 % масс.	около 90	5 суток	Тефлон Ф-4

В процессе испытаний использовали следующие образцы материалов:

- нержавеющая сталь X18H10T – пластинки размером 40×40 мм, толщиной 2 мм;
- полипропилен – пластинки размером 40×40 мм, толщиной 5 мм;
- тефлон Ф-4 – пластинки размером 40×40 мм, толщиной 3 мм;
- цирконий йодидный – цилиндр, диаметр – 10 мм, длина – 25 мм.

Перед испытаниями поверхность образца обезжиривали горячим раствором соды, промывали водой, обрабатывали 5 %-ным раствором азотной кислоты, тщательно промывали дистиллированной водой, спиртом, сушили на воздухе при температуре 105 °С и взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0001 г. После испытаний образцы промывали дистиллированной водой, спиртом, сушили на воздухе при температуре 105 °С

и взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0001 г. О коррозионной стойкости судили по изменению веса образца до и после испытаний.

Полученные результаты показали, что все испытываемые материалы являются стойкими в условиях, приведенных в табл. 4.2. Изменения массы образцов не превышало погрешности измерения ($\pm 0,0002$ г).

Косвенным подтверждением того, что испытанные материалы могут быть использованы для проведения технологических процессов служат результаты анализов, наработанных образцов карбоната лития (табл. 3.20) и хлорида лития (табл. 3.25), которые показывают, что содержания продуктов коррозии (Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) значительно ниже установленных значений (табл. 3.2).

Несмотря на полученные обнадеживающие результаты предварительных коррозионных испытаний материалов необходимо отметить, что наибольший технический риск, обусловленный возможной коррозией технологического оборудования, связан с выбором материала выпарного аппарата раствора хлорида лития. Для оценки коррозионной стойкости материалов по отношению к кислым концентрированным растворам хлорида лития были проведены специальные исследования.

Цель исследований заключалась в изучении коррозионной стойкости различных конструкционных материалов, наиболее широко распространенных в химической промышленности, в насыщенном растворе хлорида лития при температуре кипения.

Раствор хлорида лития получали путем растворения карбоната лития квалификации «х.ч.» в растворе соляной кислоты с молярной концентрацией 11,73 М, взятой в 5 %-ном избытке по отношению к стехиометрическому количеству. Для уменьшения интенсивности взаимодействия компонентов навеску карбоната лития предварительно смачивали деионизированной водой в массовом соотношении 1,0 : 1,4. В полученную суспензию карбоната лития постепенно вводили концентрированную соляную кислоту.

Упаривание полученного раствора хлорида лития до состояния насыщения осуществляли на песчаной бане в стеклянном термостойком стакане номинальной вместимостью 2 дм³. Регулятор мощности нагрева песчаной бани устанавливали таким образом, чтобы предотвратить интенсивное кипение раствора. Химический состав полученного после упаривания раствора представлен в табл. 4.3.

Таблица 4.3 – Химический состав коррозионного раствора

Массовая концентрация ионов, мг/дм ³							
Cl	Li	Ti	Cr	Fe	Ni	Zr	Mo
507000	100000	48	7	4	7	6	4

Исследования коррозионной стойкости в насыщенном растворе хлорида лития проводили на образцах конструкционных материалов, представленных в табл. 4.4. Количество параллельных образцов каждого конструкционного материала – 3 шт. Перед началом испытаний образцы зачищали шкуркой с зернистостью Р 1000. Определяли габариты образцов с помощью штангенциркуля. По полученным результатам рассчитывали площадь поверхности каждого образца. Затем образцы обезжиривали этиловым спиртом, промывали водопроводной водой, ополаскивали дистиллированной водой, просушивали и взвешивали.

Таблица 4.4 – Характеристика исследуемых образцов конструкционных материалов

Марка конструкционного материала	Площадь поверхности*, см ²	Исходная масса*, г
12X18H10T	9,34	5,6949
06XH28MДТ	10,15	8,3604
XH65MBY	10,01	4,4834
Ni	8,49	3,2455
Zr	10,02	2,0496
BT1-0	9,58	4,7857
* Суммарное значение для трех параллельных образцов.		

Образцы конструкционных материалов помещали в плоскодонные колбы из термостойкого стекла объемом 500 см³, заливали коррозионным раствором в соотношении 10 см³ на 1 см² площади образца. Колбы с содержимым помещали на песчаную баню, соединяли со стеклянными холодильниками обратного охлаждения типа ХШ по ГОСТ 25336-82. После чего включали песчаную баню и доводили коррозионный раствор до кипения. Продолжительность коррозионных испытаний составила пять циклов по 5 ч каждый. Для каждого последующего цикла испытаний готовился новый коррозионный раствор. После каждого цикла исследуемые образцы промывали водопроводной и дистиллированной водой, высушивали, обезжиривали этиловым спиртом и взвешивали.

После каждого цикла осуществляли отбор проб контактных сред, в которых проводили измерение массовой концентрации элементов методом ИСП-МС.

Для определения скорости коррозии образцов использовали гравиметрический (весовой) метод анализа. Скорость коррозии конструкционных материалов V_k , мм/год, после каждого цикла испытаний рассчитывали по формуле:

$$V_k = \frac{87600 \cdot \Delta m}{\rho \cdot S \cdot t} \quad (4.1)$$

- где Δm – потеря массы образца за данный цикл, г;
 ρ – плотность конструкционного материала, г/см³;
 S – площадь поверхности образца, см²;
 t – продолжительность испытания, ч.

По результатам проведенных исследований рассчитана средняя скорость коррозии трех параллельных образцов для каждого конструкционного материала, полученные результаты представлены в табл. 4.5 и на рис. 4.1.

Таблица 4.5 – Средняя скорость коррозии образцов конструкционных материалов в насыщенном растворе хлорида лития при температуре кипения

Конструкционный материал	Средняя скорость коррозии в цикле, мм/год					Средняя скорость коррозии за весь период испытаний, мм/год
	1	2	3	4	5	
12X18H10T	<0,01	<0,01	4,01	2,05	7,67	2,75
06XH28MДТ	0,01	0,01	3,13	1,67	5,71	2,11
XH65MBY	<0,01	<0,01	0,91	1,34	6,19	1,69
Ni	0,05	<0,01	1,87	1,21	3,20	1,27
Zr	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,09	0,02
BT1-0	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,08	0,02

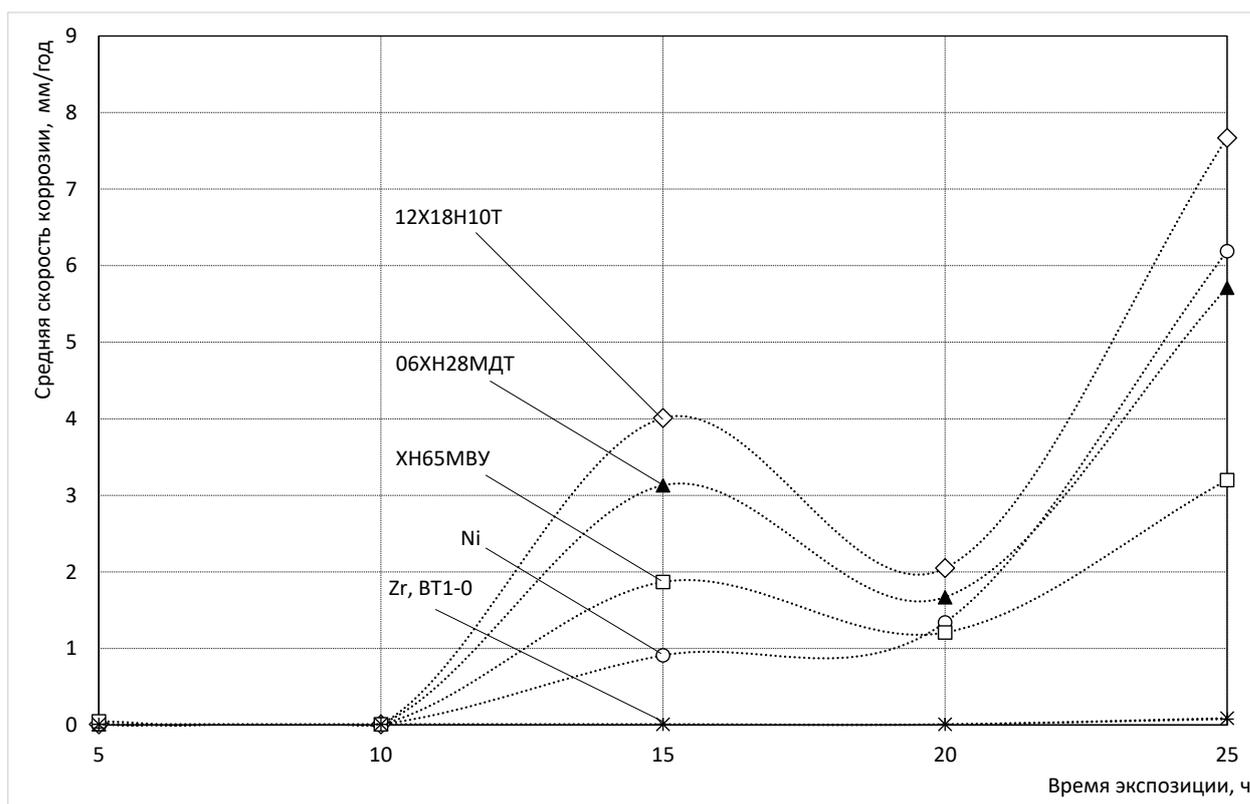


Рисунок 4.1 – Зависимость средней скорости коррозии конструкционных материалов от времени экспозиции

Согласно полученным данным, начало коррозионной активации с предварительным разрушением защитной оксидной пленки на поверхности образцов произошло в третьем цикле испытаний (15 ч). Далее в четвертом цикле (20 ч) после перепассивации произошло частичное восстановление пассивного оксидного слоя, в результате чего наблюдалось относительное снижение скорости коррозии. Затем в пятом цикле (25 ч) наблюдался резкий прирост скорости коррозии в связи с разрушением оксидной пленки, образовавшейся в четвертом цикле, и активацией поверхности образцов, начавшейся в третьем цикле. Исходя из значений скоростей коррозии, полученных на протяжении пяти циклов испытаний, дальнейшее проведение исследования коррозионной стойкости конструкционных материалов было нецелесообразно, однако нельзя исключать вероятности дальнейшего прироста скорости коррозии в случае более продолжительного влияния агрессивной среды.

При визуальном осмотре образцов после каждого цикла испытаний наблюдалась равномерная коррозия по всей поверхности образцов. Равномерная коррозия – наиболее часто встречающийся вид коррозии металлов и сплавов, которая обусловлена химическими и электрохимическими реакциями, протекающими равномерно по всей поверхности металла, помещенного в коррозионный раствор.

В рамках работы проведены материаловедческие исследования влияния раствора хлорида лития на структуру поверхности образцов исследуемых конструкционных материалов. Исследования проводили с применением сканирующего электронного микроскопа Phenom XL с опционально интегрированной системой рентгеноспектрального микроанализа. Результаты микроскопических исследований влияния насыщенного раствора хлорида лития на состояние поверхности конструкционных материалов представлены на рис. 4.2-4.4.

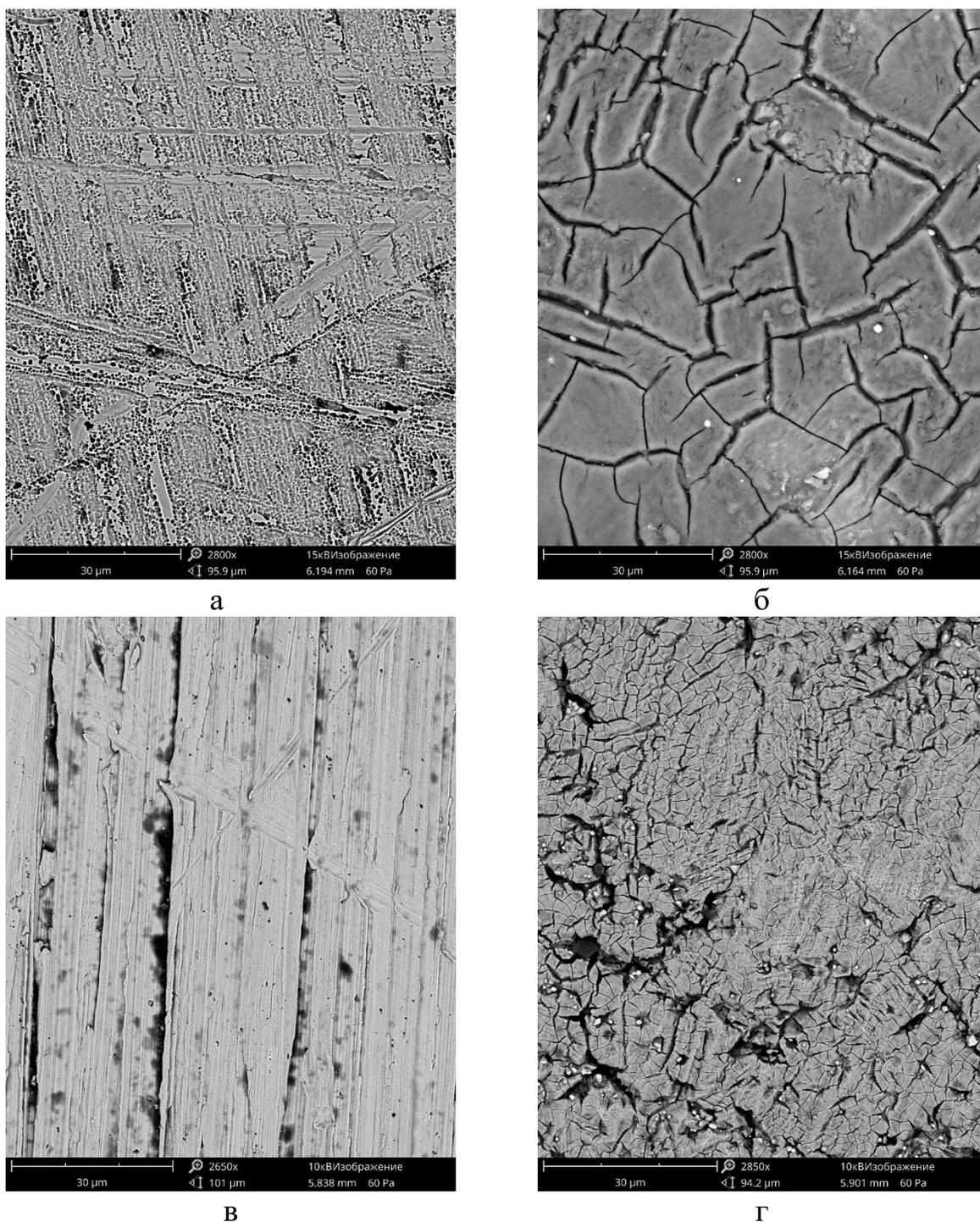
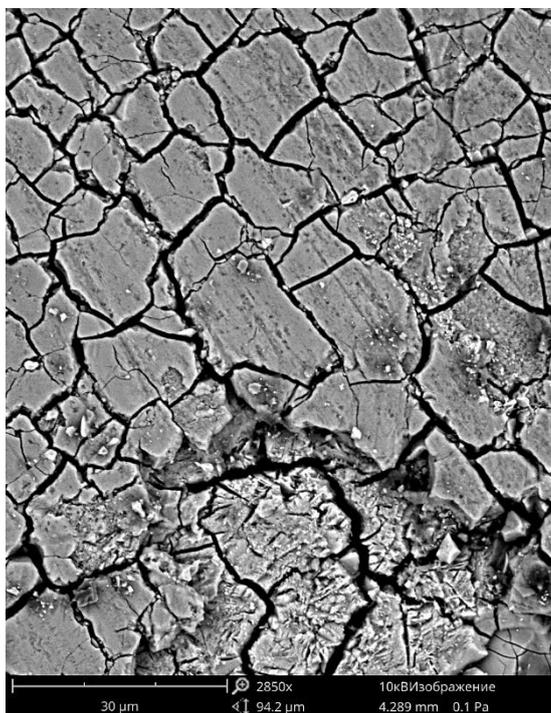
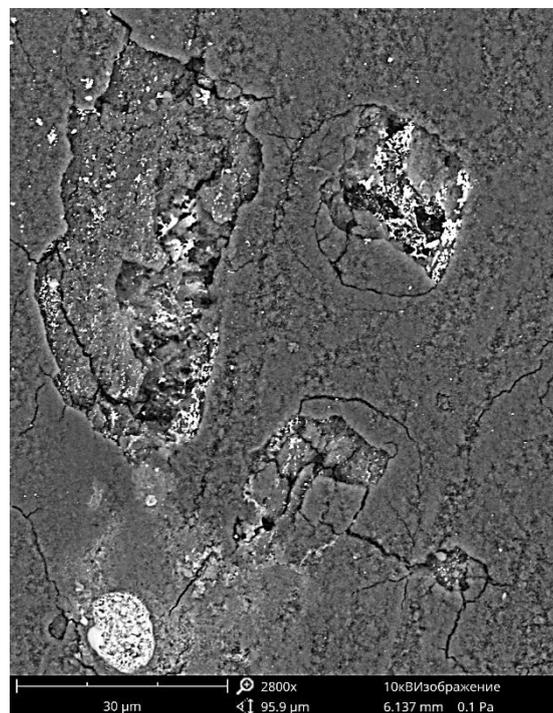


Рисунок 4.2 – Поверхности образцов конструкционных материалов в отраженных электронах, полученные на сканирующем электронном микроскопе, до и после контакта с

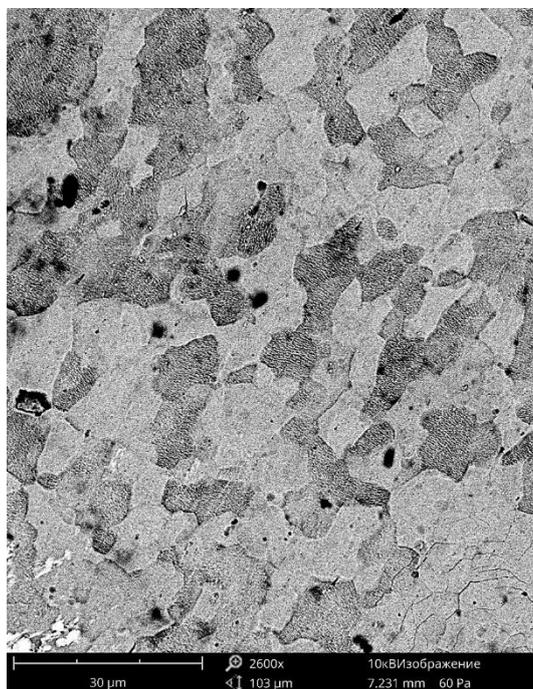
раствором хлорида лития за время экспозиции 25 ч: а – 12Х18Н10Т до испытаний (2800 крат); б – 12Х18Н10Т после испытаний (2800 крат); в – ХН65МВУ до испытаний (2650 крат); г – ХН65МВУ после испытаний (2850 крат)



д



е

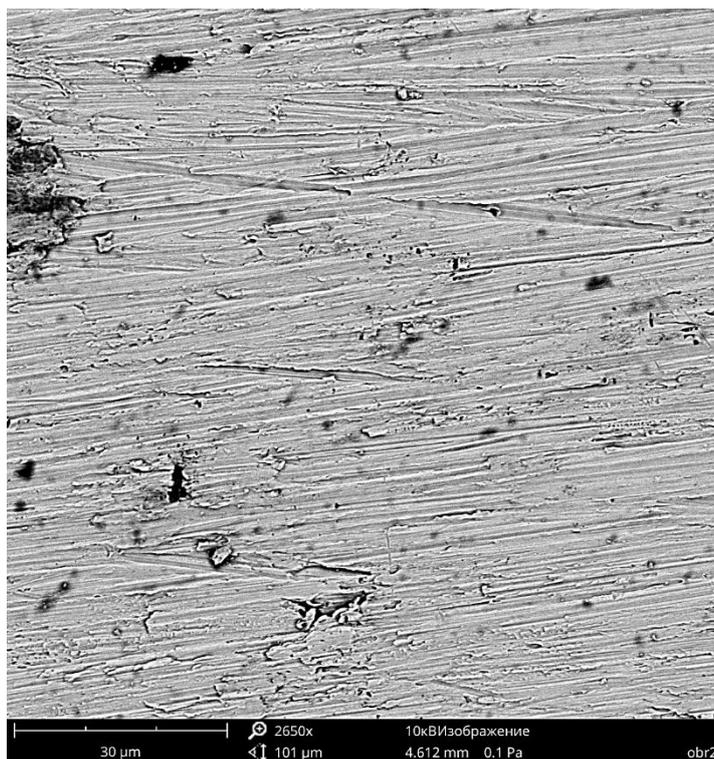


ж



з

Рисунок 4.3 – Поверхности образцов конструкционных материалов в отраженных электронах, полученные на сканирующем электронном микроскопе, до и после контакта с раствором хлорида лития за время экспозиции 25 ч: д – 06ХН28МДТ после испытаний (2850 крат); е – Ni после испытаний (2800 крат); ж – Zr до испытаний (2600 крат); з – Zr после испытаний (2850 крат)



И

Рисунок 4.4 – Поверхности образцов конструкционных материалов в отраженных электронах, полученные на сканирующем электронном микроскопе, до и после контакта с раствором хлорида лития за время экспозиции 25 ч: и – ВТ1-0 после испытаний (2650 крат)

По результатам материаловедческих исследований конструкционных материалов можно заключить, что поверхности материалов (12Х18Н10Т, ХН65МВУ, 06ХН28МДТ и Ni), обладающих низкой коррозионной стойкостью в исследуемом растворе (см. рис. 4.2-4.3 д, е), сильно растравливаются и повреждаются с образованием сетки трещин, уходящей вглубь материала. Продольные и поперечные царапины на исходных поверхностях (см. рис. 4.2 а, 4.2 в) являются дефектами предварительной механической обработки образцов, не относящимися к коррозионным повреждениям. На поверхности образца циркония (Zr) до и после испытаний и образца ВТ1-0 после испытаний не обнаружено явных коррозионных повреждений (см. рис. 4.3 ж, з, рис. 4.4). Видимая неровность поверхности образца циркония (Zr) (см. рис. 4.3 ж, з) объясняется различной ориентацией зерен самого материала и не относится к дефектам поверхности. Продольные царапины на рис. 4.3 з и 4.4 относятся к дефектам механического характера.

Из полученных результатов химического анализа следует:

– сталь марки 12Х18Н10Т при контакте с кипящим раствором хлорида лития в циклах со второго по пятый в большей степени теряет железо и никель, в меньшей – хром. Максимальные потери железа, хрома и никеля произошли за пятый цикл;

- сталь 06ХН28МДТ помимо железа, никеля и хрома, за первый цикл потеряла очень большое количество молибдена, входящего в ее состав (до 3,0 % масс.). Так же максимальные потери железа, хрома и никеля наблюдались в пятом цикле;
- сплав ХН65МВУ с третьего по пятый цикл терял хром и никель, с максимальными значениями, полученными в пятом цикле;
- в растворах после контакта с образцами из никеля максимальные массовые концентрации в контактных средах по этому элементу наблюдались в третьем-пятом циклах;
- в растворах после контакта с образцами из титанового сплава ВТ1-0 и образцами из циркония незначительный прирост массовых концентраций по этим элементам был отмечен в третьем и четвертом циклах.

Динамика потери основных и легирующих элементов в исследуемых конструкционных материалах с низкой коррозионной стойкостью коррелирует с развитием коррозионных процессов на протяжении всех циклов испытаний.

В целом, на основании исследований коррозионной стойкости конструкционных материалов в насыщенном растворе хлорида лития при температуре кипения гравиметрическим методом можно сделать вывод о высокой коррозионной стойкости в указанных условиях циркония и титанового сплава ВТ1-0 (скорость коррозии менее 0,1 мм/год). Однако нельзя полностью исключать вероятность их коррозионного охрупчивания в процессе воздействия агрессивных условий (химического раствора и высокой температуры).

Средние скорости коррозии нержавеющей сталей 12Х18Н10Т и 06ХН28МДТ, хромоникелевого сплава ХН65МВУ и никеля за весь период испытаний составили 2,75, 2,11, 1,69 и 1,27 мм/год, соответственно, что свидетельствует об их коррозионной нестойкости в насыщенном растворе хлорида лития при температуре кипения. Перечисленные конструкционный материалы непригодны для использования в качестве материала для изготовления оборудования, работающего в указанных условиях.

4.3. Аппаратурно-технологическая схема опытно-промышленной установки

Аппаратурно-технологическая схема опытно-промышленной установки получения высокочистого карбоната лития из литийсодержащих ВХР и последующей конверсии карбоната лития в форму высокочистого безводного хлорида лития разработана на основе принципиальной технологической схемы (раздел 3.4).

Аппаратурно-технологическая схема представлена на рис. 4.5, в табл. 4.6 приведено описание каждого из аппаратов схемы. Обозначения аппаратов на схеме рис. 4.5 и в табл. 4.6 соответствуют друг другу.

В конечном итоге, по результатам проведенных исследований и испытаний было подготовлено техническое задание на проектирование опытно-промышленной установки переработки литийсодержащих ВХР для получения высокочистого карбоната и хлорида лития.

На основании составленного технического задания российской компанией ООО «Гидротех» изготовлено и в январе 2021 г. поставлено на ФГУП «ПО «Маяк» основное технологическое оборудование опытно-промышленной установки переработки литийсодержащих ВХР.

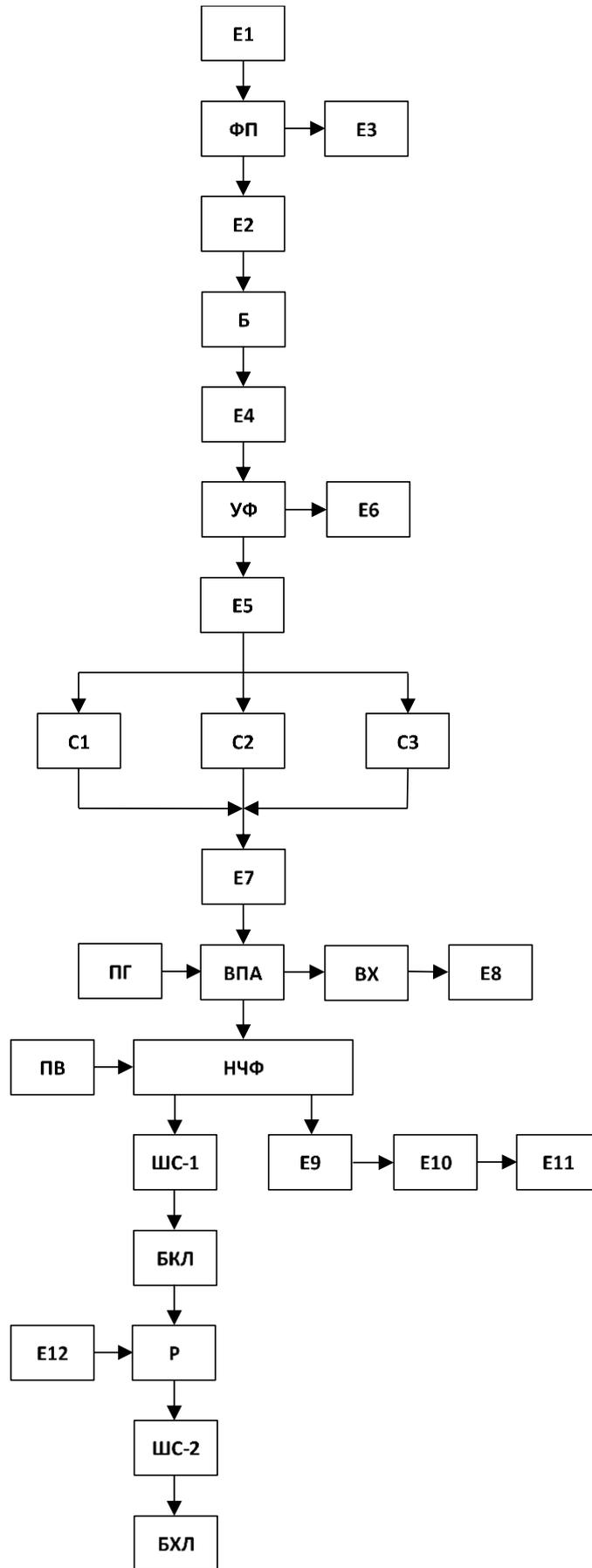


Рисунок 4.5 – Аппаратурно-технологическая схема опытно-промышленной установки получения высокочистого карбоната лития и конверсии в безводный хлорид лития

Таблица 4.6 – Перечень и характеристики основного технологического оборудования опытно-промышленной установки получения высокочистого карбоната лития и конверсии в безводный хлорид лития

Обозначение	Название аппарата	Назначение	Материал
Е1	Емкость жидких отходов с мешалкой	Прием и усреднение исходных ВХР	X18H10T, ПП
ФП	Фильтр-пресс	Фильтрация и промывка осадка	X18H10T
Е2	Сборник фильтратов и промвод	Сбор фильтратов с фильтр-пресса	X18H10T, ПП
Е3	Сборник твердых отходов	Сбор отходов (влажных осадков)	X18H10T, ПП
Б	Аппарат-барботер с керамическими диспергаторами и системой улавливания аэрозолей и брызг	Карбонизация раствора	X18H10T, ПП
Е4	Сборник карбонизированных растворов	Сбор растворов после карбонизации	X18H10T, ПП
УФ	Ультрафильтрационная (УФ) установка с керамическими мембранами	Фильтрация карбонизированного раствора	ПП, ПВХ
Е5	Сборник фильтрата УФ установки	Сбор фильтрата УФ установки	X18H10T, ПП
Е6	Сборник концентрата УФ установки	Сбор и накопление концентрата УФ установки	X18H10T, ПП
С1-С3	Сорбционная колонна	Сорбционная очистка раствора	X18H10T, ПП
Е7	Сборник фильтратов	Сбор фильтратов после сорбционных колонн	X18H10T, ПП
ВПА ПГ ВХ	Выпарная установка: -выпарной аппарат с паровой рубашкой; -парогенератор - водяной холодильник	Выпаривание фильтратов после сорбционных колонн	ВТ-01, X18H10T
Е8	Сборник конденсата	Сбор конденсата после выпарки	X18H10T, ПП
НЧФ	Нутч-фильтр со сборником фильтратов и промвод	Фильтрация и промывка карбоната лития	X18H10T, ПП

Обозначение	Название аппарата	Назначение	Материал
ПВ	Подогреватель высокочистой воды	Подогрев воды для промывки осадка карбоната лития	X18H10T
Е9	Сборник оборотного раствора	Сбор фильтратов и промывных вод карбоната лития	X18H10T, ПП
Е10	Сборник загрязненного оборотного раствора	Сбор загрязненного оборотного раствора	X18H10T, ПП
Е11	Сборник оборотного раствора	Сбор оборотного раствора	X18H10T, ПП
ШС-1	Шкаф сушильный с поддонами	Сушка готового карбоната лития	X18H10T (шкаф), ВТ-01 (поддоны)
БКЛ	Бокс фасовки сухого карбоната лития	Фасовка сухого карбоната лития	X18H10T, ПП
Р	Реактор с мешалкой	Растворение карбоната лития в соляной кислоте	Кварц
Е12	Емкость-мерник	Выдача в реактор соляной кислоты	Кварц
ШС-2	Шкаф сушильный с поддонами	Сушка готового хлорида лития	X18H10T (шкаф), ВТ-01 (поддоны)
БХЛ	Бокс фасовки сухого хлорида лития	Фасовка сухого хлорида лития	ПП
УВЧВ	Установка получения высокочистой воды	Получение высокочистой воды для использования в технологии	X18H10T

Заключение

1. Определены оптимальные условия двух стадий процесса карбонизации раствора гидроксида лития. Показано, что полноту прохождения процессов образования осадка карбоната лития (первая стадия) и его растворения с образованием гидрокарбоната лития (вторая стадия) наиболее целесообразно определять по значению электропроводности и рН раствора.

2. Определены основные формы существования контролируемых примесей в растворе гидрокарбоната лития. Примеси Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe в данных условиях образуют мелкодисперсные и/или коллоидные осадки, а ионы щелочных, щелочноземельных металлов, а также никеля и меди находятся в растворимой форме в виде простых или комплексных ионов.

3. Для удаления мелкодисперсных и коллоидных осадков из растворов LiHCO_3 наиболее эффективен метод фильтрации с использованием керамических ультрафильтрационных мембран.

4. Показано, что для очистки гидрокарбонатных растворов от примесей щелочноземельных и цветных металлов может быть использован сорбционный метод, основанный на селективной сорбции указанных примесей хелатными иминодиацетатными ионитами, как зарубежного (Amberlite IRC 748, Purolite S930), так и российского (АКСИОНИТ С3) производства.

5. Изучено распределение контролируемых примесей в процессе термического разложения раствора гидрокарбоната лития с получением суспензии осадка Li_2CO_3 . Показано, что при этом происходит глубокая очистка лития от примесей щелочных металлов- натрия и калия.

6. Определено распределение целевого компонента- лития на всех стадиях процесса его очистки и извлечения из ЛВХР. Показано, что на стадиях карбонизации, ультрафильтрации и сорбционной очистки потерь лития практически не происходит. Прямой выход лития в виде готового продукта – карбоната лития составляет 70-75 %, остальная часть лития (25-30 %) находится в оборотных растворах. Показана возможность повторного использования оборотных растворов без ухудшения качества карбоната лития.

7. Предложена принципиальная технологическая схема получения высокочистого карбоната лития из ЛВХР, состоящая из следующих стадий: механической фильтрации исходных ЛВХР; карбонизации ЛВХР с получением раствора LiHCO_3 ; ультрафильтрационной и сорбционной очистки раствора LiHCO_3 ; термического

разложения раствора LiHCO_3 с получением осадка Li_2CO_3 ; промывки и сушки готового продукта – карбоната лития.

8. Предложен метод конверсии карбоната лития в хлорид лития путем растворения Li_2CO_3 в соляной кислоте с последующей выпаркой раствора хлорида лития и сушкой. Определены условия получения безводного хлорида лития.

9. Проведены испытания коррозионной стойкости различных материалов в растворах гидроксида, гидрокарбоната и хлорида лития. Показано, что для изготовления оборудования при получении карбоната лития может быть использована нержавеющая сталь марки X18H10T, а для проведения процессов получения хлорида лития – титан марки BT1-0.

10. По результатам проведенных исследований и испытаний составлено техническое задание на проектирование опытно-промышленной установки переработки литийсодержащих ВХР для получения высокочистого карбоната и хлорида лития. Разработана аппаратурно-технологическая схема опытно-промышленной установки; составлен перечень и определены характеристики основного технологического оборудования опытно-промышленной установки.

11. На основании составленного технического задания российской компанией ООО «Гидротех» изготовлено и в январе 2021 г. поставлено на ФГУП «ПО «Маяк» основное технологическое оборудование опытно-промышленной установки переработки литийсодержащих ВХР.

Выводы.

1. На основании анализа имеющихся литературных данных и полученных экспериментальных результатов предложена и апробирована в лабораторном масштабе принципиальная технологическая схема переработки литийсодержащих водно-хвостовых растворов (ЛВХР). Показана возможность получения целевых продуктов – безводных карбоната и хлорида лития, удовлетворяющих требованиям по содержанию основного вещества и всех контролируемых примесей.

2. В результате выполненной работы составлено техническое задание на проектирование опытно-промышленной установки переработки литийсодержащих ВХР на основании которого изготовлено и поставлено на ФГУП «ПО «Маяк» основное технологическое оборудование опытно-промышленной установки переработки литийсодержащих ВХР.

Список литературы

1. Протокол результатов измерений № 732 от 25.12.2017. Лаборатория ядерно-физических методов анализа. ЦЗЛ. ФГУП «ПО «Маяк».
2. Протокол результатов измерений № 736 от 27.12.2017. Лаборатория ядерно-физических методов анализа. ЦЗЛ. ФГУП «ПО «Маяк».
3. Протокол результатов измерений № 1157 от 08.08.2019. Лаборатория ядерно-физических методов анализа. ЦЗЛ. ФГУП «ПО «Маяк».
4. Плющев В.Е. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия / В.Е. Плющев, Б.Д. Степин. – М.: Химия, 1970. – 407 с.
5. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть I / К.А. Большаков, В.Е. Плющев, С.Б. Степина, П.И. Федоров. – М.: Высшая школа, 1976. – 368 с.
6. Киндяков П.С. Технология редких и рассеянных элементов, в 2-х томах. Том 2 / П.С. Киндяков, В.Е. Плющев, С.Б. Степина. – М.: Высшая школа, 1969. – 649 с.
7. Коцупало Н.П. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья / Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев. – Новосибирск: Гео, 2008. – 291 с.
8. Полуэктов Н.С. Аналитическая химия лития / Н.С. Полуэктов, С.Б. Мешкова, Е.Н. Полуэктова. – М.: Наука, 1975. – 202 с.
9. Самойлов В.И., Куленова Н.А. Доизвлечение лития из сбросных растворов химико-металлургических производств карбоната лития // Химическая технология. – 2007. – Т. 8. – № 10. – С. 465-467.
10. Шамрай Ф.И. Литий и его сплавы / Ф.И. Шамрай. – М.: Издательство академии наук СССР, 1952. – 284 с.
11. Остроушко Ю.И. Гидроминеральное сырьё – неисчерпаемый источник лития / Ю.И. Остроушко, А.В. Дегтярёва. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1999. – 64 с.
12. A.A.J. Smeets, D.J. Fray. Extraction of Lithium by Vacuum Thermal Reduction with Aluminum and Silicon. // Trans. Inst. Min. Metall., 1991, v. 100 No. 1, pp. p 42 – p 54.
13. Wada H., Kitamura N., Fujii A., Katon S. Adsorption of lithium ion to Amorphous Hydrous Aluminium Oxide. // The Chemical Society of Japan. № 7, 1982, p. 1152 – 1156.
14. Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р., Каспарова М.А., Сараева И.В. Зависимость адсорбционных свойств аморфного гидроксида алюминия по литию от условий получения // Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – Вып. 4. – С. 6-8.

15. Гусева И.В., Коцупало Н.П., Лилеев И.С., Евгеева О.Г. Выделение гидродиалюмината лития из растворов // В сб. Редкие щелочные элементы. Труды II Всесоюзного совещания. – Новосибирск. – 1967. – С. 66-91.

16. Коцупало Н.П. Физико-химические основы получения селективных сорбентов и создание технологий извлечения лития из рассолов с их использованием. Дисс. ... д-ра техн. наук. – Новосибирск, 2000. – 214 с.

17. Остроушко Ю.И. Литий, его химия и технология / Ю.И. Остроушко, П.И. Бучихин, В.В. Алексеева. – М.: Атомиздат, 1960. – 199 с.

18. Маринкина Г.А., Занина А.С., Шерыгина С.И. [и др.]. Эффективные экстрагенты для извлечения лития из водных растворов, содержащих соединения натрия и калия // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. – 1992. – № 6. – С. 1304.

19. Холькин А.И., Лубошников Н.С., Гиндин Л.М. [и др.]. Экстракция щелочных металлов в системах с краун-эфирами // V Всесоюз. конф. по химии экстракции. – Новосибирск. – 1978. – 120 с.

20. Пат. 374161. Австрия, МКИ С 01 В 15/00. Способ селективного извлечения лития из водных растворов, содержащих соли щелочных и щелочноземельных металлов; Оpubл. 1982.

21. Dong Vi-Duong, Stenberg M. Предварительный расчет и технология извлечения лития из соляных рассолов с использованием экстракции // Lithium Needs and Kesour Proc. Symp. Corning, N.Y., 1977. – Oxford, 1978. – P. 326-336.

22. Патент № 2094075 РФ. Способ извлечения лития из его алюминийсодержащих материалов / Ю.М. Самойлов, В.П. Исупов; заявл. 25.07.95; опубл. 27.10.97.

23. Патент № 2092449 РФ. Способ очистки растворов соединений лития от катионов щелочных и щелочноземельных металлов / Шишкин Д.Н., Галкин Б.Я.; заявл. 10.03.95; опубл. 10.10.97.

24. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами / Ю.В. Егоров. – М.: Атомиздат, 1975. – 198 с.

25. Челищев Н.Ф., Беренштейн Н.Б., Грибанова И.К. [и др.]. Об использовании клиноптилолита для концентрирования и разделения редких элементов // Технологические исследования в области редких и рассеянных элементов. – М.: 1975. – С. 26-29.

26. Толмачев А.М., Никашина В.А., Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов // Ионный обмен. – М.: Наука. – 1981. – С. 45-63.

27. Бортун А.М., Хайнаков С.А. Закономерности сорбции катионов лития неорганическими соединениями // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56. – № 1. – С. 1160-1163.

28. А. с. 1012486 СССР. Способ получения неорганического сорбента для извлечения лития из щелочных растворов / Ходяшев Н.Б., Вольхин В.В., Онорин С.А., Сулин Д.В.; Заявл. 23.09.81.

29. А. с. 1203739 СССР. Способ получения селективного к литию неорганического сорбента / Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В.; Заявл. 13.04.84.

30. А. с. 1309382 СССР. Способ получения неорганического сорбента для извлечения лития / Зильберман М.В., Ченцова Т.В., Чиркова Л.Г. и др.; Заявл. 02.08.85.

31. А. с. 1490751 СССР. Способ получения неорганического катионита ИСТЖ-1Т для селективного извлечения лития из растворов / Сесюнина Е.А., Онорин С.А., Вольхин В.В.; Заявл. 14.09.87.

32. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов [и др.]. – М.: Наука, 1971. – 320 с.

33. Патент 86-278347 (Япония), МКИ ВОU 20/01, заявл. 04.06.85, опуб. 09.12.86. Получение литиевого адсорбента // Ooi K., Miyai Y., Kato S.

34. Chitakar R., Tsuji M., Abe M., Hayashi K. // Nippon Kaishi Gakkaishi, 1990, v. 44, № 4, с. 267-271, Япония.

35. Вольхин В.В., Леонтьев Г.В., Онорин С.А. Ионноситовые катиониты для селективной сорбции лития. В кн.: Химия и технология неорганических сорбентов. – Пермь. Политехнический институт, 1980. – с. 67-71.

36. Вольхин В.В., Леонтьева Г.В., Онорин С.А. // Изв. АН СССР Неорганические материалы. – Т. 9. – 1973. – С. 1041.

37. Саенко Е.В. Оксиды марганца (III, IV) с различными типами структур как ионообменники для селективной сорбции лития. Дисс. ... канд. хим. наук: Пермь. – 2007.

38. Патент № 2296711 РФ. Способ очистки литийсодержащих растворов от ионов натрия и кальция / Мухин В.В., Шемякина И.В., Левченко Л.М. и др.; заявл. 20.06.05; опубл. 10.04.07.

39. Левченко Л.М., Муратов Е.П., Александров А.Б., Степанов В.И., Лях А.Г., Митькин В.Н., Шавински Б.М. Модифицированные углеродные сорбенты для извлечения примесей натрия и кальция из растворов хлорида лития // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – № 20. – С. 105-109.

40. Pat. 4221767 (US) от 09.09.80 Recovery of lithium from brines // Lee J.M., Bauman W.C.

41. Pat. 4477367 (US), заявл. 30.08.82, опубл. 16.10.84. Crystalline 2-layer lithium-hydroxy aluminates. // Burba J.L.
42. Патент № 2050330 РФ. Способ селективного сорбционного извлечения лития из рассолов и устройство для его осуществления / Рябцев А.Д., Менжерес Л.Т., Коцупало Н.П. и др; заявл. 08.07.98; опубл. 27.12.98, Бюл. № 36.
43. Инцеди Я. Применение комплексонов в аналитической химии / Я. Инцеди. – М.: Издательство «Мир», 1979. – 376 с.
44. Strelow F.W.E. Anal. Chem. 1960. v. 32. P. 1185.
45. Strelow F.W.E., Rethemeyer R., Bothma C.J.C. Anal. Chem. 1965. v. 37. P. 106.
46. Strelow F.W.E., Sondorp H., Talanta. 1972. v. 19, P. 1113.
47. Nelson F., Murase T., Kraus K. A. J. Chromatogr. 1964. v. 13. P. 503.
48. Strelow F.W.E., Coetzee Y.H.Y., Van Zyl C.R. Analyt. Chem. 1968. v. 40. P. 196.
49. Nevoral V.Z. anal. Chem. 1963. v. 195. P. 332.
50. Суворовская Н.А., Шихова В.В., Шмаринова И.А. Известия АН СССР. Metallurgia и горное дело. – 1964. – № 5. – С. 98.
51. Суворовская Н.А., Шихова В.В., Шмаринова И.А. Сборник «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, «Наука». – 1967. – С. 296.
52. Гринева Р.Ф., Шамрицкая Ю.П., Мелешко В.И. Журнал физической химии. – 1972. – Т. 46. – № 1. – С. 194.
53. Блиникова З.К., Маерле К.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А. Особенности разделения минеральных солей методом фронтальной эксклюзионной хроматографии на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистироле // Журнал Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – Вып. 3. – С. 323-331.
54. Уланова О.В. Разработка процесса селективного извлечения щелочных и щелочно-земельных металлов из подземных рассолов. Дисс. ... канд. техн. наук: Иркутск, 2001.
55. Клименкова С.Б. Совершенствование технологии селективного извлечения компонентов из рассолов на основании изучения их физико-химических параметров. Дисс. ... канд. техн. наук: Иркутск, 2004.
56. Воронина Е.Ю. Разработка технологии извлечения щелочных и щелочноземельных металлов из природных рассолов на основе фракционной кристаллизации: Дисс. ... канд. техн. наук: Иркутск, 2008.

57. Зелинская Е.В. Теоретические аспекты использования гидроминерального сырья / Е.В. Зелинская, Е.Ю. Воронина. – М.: Издательство «Академия естествознания», 2009.
58. Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. V. 1-6. New York and London: Plenum Press. 1974-1989.
59. Иванов В.А., Гошков В.П., Стаина И.В. Ионный обмен на фенольных ионитах III. Равновесие обмена ионов щелочных металлов // Журнал физической химии. – 1991. – Т. 65. – № 8. – С. 2184-2188.
60. Лурье А.А. Хроматографические материалы / А.А. Лурье. – М: Химия, 1978. – 440 с.
61. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Третьяков В.А., Кондруцкий Д.А.. Новые винилпиридиновые аниониты для извлечения ионов тория и цветных металлов из азотнокислых и солянокислых растворов // Радиохимия. 2016. – Т. 58. – № 6. – С. 548-551.
62. Патент № 2232714 РФ. Способ очистки хлорида лития / Макаренков В.А., Муратов Е.П., Шипунов Н.И., Шевкунов В.П., Пермяков В.А., Селицкий А.А.; заявл. 08.07.02; опубл. 20.07.04.
63. Патент № 2330810 РФ. Способ очистки хлорида лития / Шемякин С.В., Шемякина И.В., Мухин В.В., Муратов Е.П.; заявл. 03.04.06; опубл. 10.08.08.
64. Патент № 2243157 РФ. Способ получения особоочищенного карбоната лития / Александров А.Б., Мухин В.В., Шемякина И.В., Шемякин С.В.; заявл. 11.02.03; опубл. 27.12.04, Бюл. № 36.
65. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы / Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1986. – 271 с.
66. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О. Извлечение радионуклидов и продуктов коррозии из нейтральных и слабощелочных растворов методом микрофльтрации // Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – № 1. – С. 30-33.
67. Милютин В.В., Каптаков В.О., Некрасова Н.А. Извлечение радионуклидов, ионов многозарядных металлов и органических соединений из растворов методом нанофльтрации // Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – № 6. – С. 552-555.
68. ТУ 6-09-3763-85. Литий гидроксид 1-водный (литий гидроокись). Технические условия. – Введ. 1986-01-01.
69. ТУ 6-09-3728-78. Литий карбонат (литий углекислый). Технические условия. – Введ. 1984-09-01.

70. ГОСТ 4168-79. Реактивы. Натрий азотнокислый. Технические условия. – Введ. 1979-01-17.
71. ГОСТ 4217-77. Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия. – Введ. 1977-06-13.
72. ГОСТ 4142-77. Реактивы. Кальций азотнокислый 4-водный. Технические условия. – Введ. 1977-05-04.
73. ГОСТ 11088-75. Реактивы. Магний нитрат 6-водный. Технические условия. – Введ. 1976-01-01.
74. ГОСТ 4165-78. Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия. – Введ. 1976-01-01.
75. ГОСТ 4055-78. Реактивы. Никель (II) азотнокислый 6-водный. Технические условия. – Введ. 1980-01-01.
76. ГОСТ 5106-77. Реактивы. Цинк азотнокислый 6-водный. Технические условия. – Введ. 1978-07-01.
77. ГОСТ 3757-75. Реактивы. Алюминий азотнокислый 9-водный. Технические условия. – Введ. 1976-07-01.
78. ТУ 6-09-02-553-96. Железо азотнокислое 9-водное. Технические условия. – Введ. 1996-02-01.
79. ГОСТ 4471-78. Реактивы. Хром (III) азотнокислый. Технические условия. – Введ. 1979-07-01.
80. ГОСТ 612-75. Реактивы. Марганец хлористый. Технические условия. – Введ. 1976-01-01.
81. ГОСТ 3373-72. Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия. – Введ. 1973-07-01.
82. ГОСТ 11125-84. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия. – Введ. 1986-01-01.
83. ГОСТ 3118-77. Реактивы. Кислота соляная. Технические условия. – Введ. 1979-01-01.
84. ТУ 6-09-5486-91. Литий нитрат 3-водный (литий азотнокислый) х.ч., ч.д.а., ч. Технические условия. – Введ. 01.01.92.
85. ГОСТ 3770-75. Реактивы. Аммоний углекислый. Технические условия. – Введ. 01.07.76.
86. ГОСТ 1770-74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия. – Введ. 1976-01-01.

87. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов / Н.Г. Полянский, Г.В. Горбунов, Н.Л. Полянская. – М.: Химия, 1976. – 208 с.
88. Методика измерений массовой концентрации и определения состава элементов в водных растворах ИСР масс-спектрометром Agilent 7500 сх: И.ЦЗЛ.МИ.062-2016 ЦЗЛ / ФГУП «ПО «Маяк»; исполн.: Дворянчикова Е.М., Джевелло К.А. – Инв. № ЦЛ 1/405 – 16 с.
89. ГОСТ 8774-75 Литий. Технические условия. – Введ. 1977-01-01. М.: Издательство стандартов, 1978.
90. Субботин В.И. Литий / В.И. Субботин, М.Н. Арнольдов, М.Н. Ивановский [и др.]. – М.: ИздАТ. 1999. – 263 с.
91. Техническое задание на выполнение опытно-конструкторских работ «Создание опытно-промышленного образца установки выделения высокочистого хлорида лития из водно-хвостовых растворов» – Озерск, 2018.
92. Киргинцев А.Н. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник / А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. – Л.: Химия, 1972. – 186 с.
93. Рабинович В.А. Краткий справочник химика / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1977. – 376 с.
94. Иванов В.М. Аналитическая химия натрия / В.М. Иванов, К.А. Семенов, Г.В. Прохорова, Е.Ф. Симонов. – М.: Наука, 1986. – 256 с.
95. Коренман И.М. Аналитическая химия калия / И.М. Коренман – М.: Наука, 1964. – 256 с.
96. Фрумина Н.С. Аналитическая химия кальция / Н.С. Фрумина, Е.С. Кручкова, С.П. Муштакова. – М.: Наука, 1974. – 95 с.
97. Тихонов В.Н. Аналитическая химия магния / В.Н. Тихонов. – М.: Наука, 1973. – 256 с.
98. Лаврухина А.К. Аналитическая химия марганца / А.К. Лаврухина, Л.В. Юкина. – М.: Наука, 1974. – 220 с.
99. Пешкова В.М. Аналитическая химия никеля / В.М. Пешкова, В.М. Савостина. – М.: Наука, 1966. – 205 с.
100. Подчайнова В.Н. Аналитическая химия меди / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 280 с.
101. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия / В.Н. Тихонов. – М.: Наука, 1971. – 135 с.

102. Лаврухина А.К. Аналитическая химия хрома / А.К. Лаврухина, Л.В. Юкина. – М.: Наука, 1979. – 221 с.
103. Живописцев В.Н. Аналитическая химия цинка / В.Н. Живописцев, Е.А. Селезнева. – М.: Наука, 1975. – 200 с.
104. Мышляева Л.В. Аналитическая химия кремния / Л.В. Мышляева, В.В. Краснощеков. – М.: Наука, 1972. – 212 с.
105. Иониты в цветной металлургии // под редакцией Лебедева К.Б. М.: Металлургия, 1975. – 352 с.
106. Рябчиков Б.Е. Современная водоподготовка / Б.Е. Рябчиков. – М.: ДеЛи плюс, 2013. – 680 с.