

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

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

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – Озерск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук и Федеральном государственном унитарном предприятии «ПО «Маяк»

Научный руководитель: доктор химических наук
Милютин Виталий Витальевич,
заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина» Российской академии наук

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Алехина Марина Борисовна, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

кандидат технических наук
Кольцов Василий Юрьевич, начальник отдела технологий и оборудования Инжинирингового центра Акционерного общества «Эльконский горнометаллургический комбинат»

Ведущая организация: Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»

Защита состоится «16» февраля 2023 г. в 15-30 на заседании диссертационного совета РХТУ 2.6.04 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по адресу: 125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, конференц-зал имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.04
кандидат химических наук



О.А. Боева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Литий и его соединения находят все более широкое применение в различных областях техники. Увеличение объемов производства вызывает необходимость организации переработки возвратных материалов с целью повторного использования лития. В процессе переработки образуются литийсодержащие водно-хвостовые растворы (ЛВХР), включающие, кроме лития, различные примеси и осадки. Во всех сферах применения основным требованием к литию является его химическая чистота, как следствие, появляется необходимость глубокой очистки возвратного лития от всех контролируемых примесей. Особенностью процессов переработки ЛВХР, в отличие от процессов получения лития из природного сырья, является то, что основным компонентом растворов является литий, в то время как примеси присутствуют в относительно небольших количествах. В результате более эффективным становится извлечение примесей, а не лития. Другой особенностью переработки ЛВХР является малотоннажность. Как следствие, аппаратное оформление технологии должно быть максимально упрощено.

Задача создания технологии с высокими экономическими показателями, удовлетворяющей современным экологическим требованиям, является сложной. Это связано с тем, что примеси в ЛВХР находятся в различном состоянии: в виде простых и комплексных ионов, коллоидов, нерастворимых частиц различной дисперсности. Необходимо изучить формы существования в растворах всех присутствующих примесей. Для глубокой очистки может потребоваться использовать несколько физико-химических процессов: осаждение, фильтрацию, сорбцию, экстракцию. Для удаления растворенных форм примесей наиболее эффективным является сорбционный метод, для удаления мелкодисперсных частиц ультрафильтрация. Однако, до настоящего времени указанные методы применительно к переработке ЛВХР сложного состава практически не использовались.

На основании вышесказанного, тематика диссертационной работы, направленной на создание технологии выделения высокочистых соединений лития из ЛВХР установок утилизации литиевых водородсодержащих материалов, является важной и актуальной.

Степень разработанности темы. К настоящему времени накоплен обширный материал по химии и технологии лития. Разработаны и внедрены в промышленное производство технологии выделения и аффинажа лития из природного минерального сырья различного происхождения. Имеются, прежде всего, электрохимические технологии рафинирования и глубокой очистки 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 получения высокочистых соединений лития из загрязненных водных растворов гидроксида лития.

Цель работы. Разработка технологии выделения высокочистых соединений лития из ЛВХР установок утилизации литиевых водородсодержащих материалов.

Задачи работы:

1. Определить формы нахождения всех контролируемых примесей в ЛВХР гидроксида лития.
2. Предложить и экспериментально проверить методы очистки лития от всех примесей в зависимости от их фазово-дисперсного состояния.
3. Разработать принципиальную технологическую схему процесса получения высокочистых карбоната и хлорида лития.
4. Испытать разработанную технологическую схему в лабораторных условиях, определить оптимальные условия проведения всех стадий процесса.
5. Изучить стойкость конструкционных материалов в технологических средах, выбрать материалы, пригодные для изготовления технологического оборудования.
6. Составить техническое задание на проектирование установки переработки ЛВХР.

Научная новизна:

1. Впервые изучено распределение микропримесей щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, Al и Si в процессах карбонизации растворов LiOH и термической декарбонизации растворов LiHCO₃.
2. Предложен метод фильтрации на керамических мембранах для очистки литийсодержащих растворов от примесей в мелкодисперсном состоянии.
3. Изучена сорбция примесей металлов из растворов LiHCO₃. Показано, что для глубокой очистки растворов наиболее эффективны иминодиацетатные катиониты.
4. Определены условия образования фазы LiCl·H₂O и ее термического обезвоживания с получением безводного LiCl.
5. Проведены испытания коррозионной стойкости материалов в насыщенном растворе LiCl при температуре кипения. Сделан вывод о высокой стойкости в указанных условиях циркония и титанового сплава ВТ1-0.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Разработан метод технологического контроля процесса карбонизации раствора LiOH, основанный на измерении значений электропроводности и pH раствора.
2. Предложен метод очистки ЛВХР от примесей с использованием керамических мембран.

3. Разработана принципиальная технологическая схема процесса получения высокочистых Li_2CO_3 и LiCl из ЛВХР.

4. Подготовлено техническое задание на проектирование установки переработки ЛВХР. Определены типы и характеристики оборудования установки.

5. На основании технического задания изготовлены основные узлы 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 установки: ультрафильтрации, карбонизации и сорбционной очистки.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка и экспериментальная проверка методов очистки лития от примесей щелочных, щелочноземельных, переходных металлов, Al и Si.

2. Результаты лабораторной апробации технологии получения из ЛВХР высокочистых Li_2CO_3 и LiCl .

3. Результаты испытаний стойкости конструкционных материалов в технологических средах, выбор материалов, пригодных для изготовления технологического оборудования.

4. Типы и характеристики оборудования установки переработки ЛВХР.

Степень достоверности результатов обеспечивается проведением исследований с использованием современных высокоинформативных физико-химических методов анализа, статистической обработкой результатов экспериментов, а также согласованностью полученных в работе результатов с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике.

Апробация работы. 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.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка используемых источников, включающего 106 библиографических источников, и содержит 137 страниц машинописного текста, включая 45 таблиц, 32 рисунка.

Личный вклад 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость работы.

Глава 1. Литературный обзор. На основании литературных данных раскрыты причины образования и характеристики ЛВХР, рассмотрены проблемы переработки ЛВХР, сформулированы требования к технологии. Выбраны формы соединений лития, оптимальные для его долгосрочного хранения (Li_2CO_3) и последующего целевого использования (LiCl). Рассмотрены современные методы очистки соединений лития. Выбраны методы первичной и глубокой очистки ЛВХР. Теоретически обоснована общая схема переработки ЛВХР.

Глава 2. Методическая часть. Приведены свойства использованных реактивов, характеристики и методы приготовления модельных растворов. Описаны методики экспериментов по отработке осадительных, сорбционных и ультрафильтрационных методов очистки растворов LiHCO_3 и LiCl . Представлены методики измерений: масс-спектрометрического и атомно-эмиссионного анализа растворов, рентгенофазового анализа осадков.

Глава 3. Лабораторная апробация технологии переработки ЛВХР. В главе представлено научное обоснование предложенной технологии получения высокочистых соединений лития из ЛВХР, результаты исследований по отработке технологии.

ЛВХР представляют собой растворы гидроксида лития, содержащие относительно небольшое количество растворенных примесей и осадков (табл. 1-2).

Таблица 1 – Типичный состав ЛВХР

мг/дм³

Li	Na	K	Si	Ca	Mg	Cr	Zn	Al	Fe	Cu	Ni	Ti	Mn
20000	45	43	31	30	25	24	18	8	4	1,5	0,01	0,01	0,01

Таблица 2 – Типичный фазовый состав нерастворимого осадка ЛВХР

массовая доля, %

Fe-Cr (Металл)	Li ₂ CO ₃	LiFe ₃ Cr ₂ O ₈	Fe(OH) ₂ O _{0.5} (H ₂ O) _{0.5}
63	34	2	1

Примеси в ЛВХР представлены, в основном, щелочными, щелочноземельными металлами, продуктами коррозии, Zn, Al и Si. Основу осадка составляют продукты коррозии и Li₂CO₃. Несмотря на то, что концентрации примесей невелики, выделенный из раствора литий не может быть использован по целевому назначению без дополнительной очистки.

В настоящей работе требования к химической чистоте продукта переработки ЛВХР установлены, исходя из требований, предъявляемых к наиболее качественному металлическому литию марки ЛЭ-1, выпускаемому в России по ГОСТ 8774 (табл. 3).

Таблица 3 – Требования, предъявляемые к продукту переработки ЛВХР

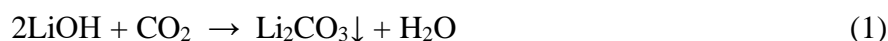
массовая доля, %

Основного вещества	Не менее 99,0
Лития в смеси элементов Li, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn	Не менее 99,9

Металлический литий получают электролизом расплава хлорида. Как следствие, продуктом переработки ЛВХР должно быть соединение лития, легко конвертируемое в хлорид, допускающее долгосрочное хранение, обладающее низкой коррозионной активностью. В качестве такого соединения был выбран Li₂CO₃.

Щелочные металлы являются одной из основных групп примесей, присутствующих в ЛВХР. Отделение именно этой примеси наиболее затруднено. В условиях малотоннажного производства наиболее оптимальным способом разделения лития и щелочных металлов, является метод карбонизации-декарбонизации (метод Труста). Метод основан на последовательном проведении двух реакций.

Образование малорастворимого Li₂CO₃:



Растворение Li₂CO₃ при дальнейшем пропускании углекислого газа:



При этом большая часть примесей цветных металлов образует нерастворимые осадки, которые могут быть легко отделены от раствора фильтрацией. Реакция (2) обратима, при

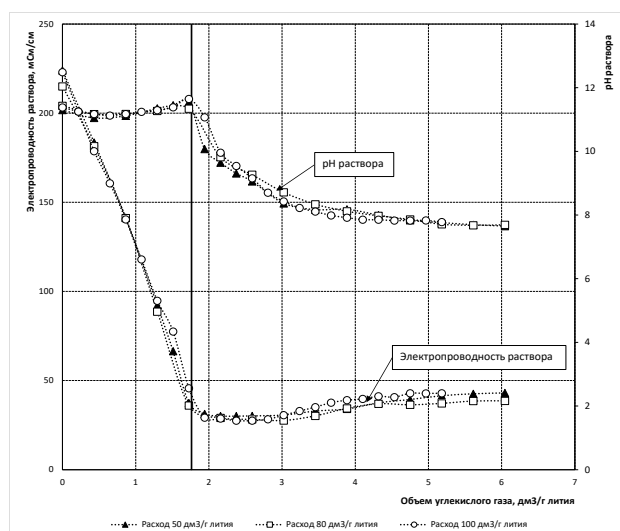
нагревании раствора выше 90 °С LiHCO_3 полностью разлагается. Карбонаты Na и K обладают высокой растворимостью и легко отделяются от осадка Li_2CO_3 .

Метод Труста эффективен, прост в реализации, кроме того, в результате образуется требуемый продукт – Li_2CO_3 . Вместе с тем, имеет ряд недостатков. Этим методом невозможно отделить от лития Ca и Mg. Затруднительно отделить Ni и Cu, способные образовывать прочные комплексы $[\text{Ni}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$. В щелочных растворах Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Si склонны к образованию мелкодисперсных фаз, что также затрудняет отделение.

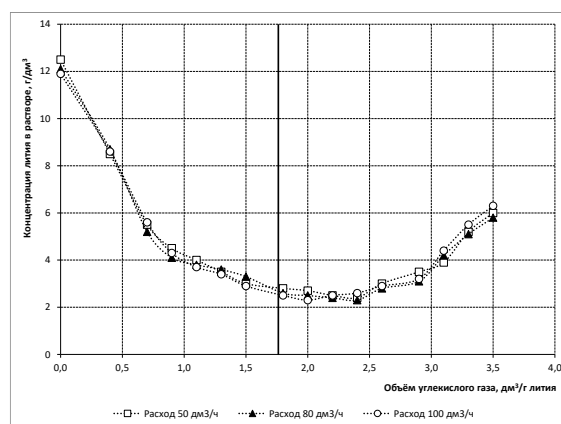
Была предложена следующая технология переработки ЛВХР: карбонизация исходного раствора LiOH с получением раствора LiHCO_3 ; очистка раствора LiHCO_3 от нерастворимых примесей методом фильтрации; сорбционная очистка раствора LiHCO_3 от растворимых примесей; термическое разложение раствора LiHCO_3 с получением осадка Li_2CO_3 ; промывка и сушка готового продукта.

Из перечисленных стадий переработки ЛВХР необходимо особо выделить сорбционную очистку LiHCO_3 . Задача сорбционного выделения микроколичеств самых разнообразных примесей из насыщенного раствора LiHCO_3 к настоящему времени на уровне, достаточном для промышленной реализации, не проработана.

Для лабораторной отработки технологии переработки ЛВХР использовался модельный раствор. В процессе карбонизации контролировали pH, электропроводность раствора, содержание лития. На рис. 1 приведены изменения свойств раствора от объемного расхода углекислого газа, отнесенного к массе лития в растворе.



(а)



(б)

Рисунок 1 – Зависимости электропроводности и pH раствора (а), концентрации лития в растворе (б) от удельного расхода углекислого газа.

На графиках стехиометрическое количество CO_2 , необходимое для перевода LiOH в Li_2CO_3 отмечено вертикальной линией. В исследованном диапазоне расходов необходимое для получения Li_2CO_3 и LiHCO_3 количество CO_2 от расхода практически не зависит. Из графиков видно, что на первой стадии карбонизации (левая от вертикальной линии часть графика) процесс удобнее контролировать по электропроводности, на второй стадии по значению pH (табл. 4).

Таблица 4 – Параметры окончания процесса карбонизации раствора LiOH

Параметр	Для получения Li_2CO_3	Для получения LiHCO_3
Избыток CO_2 , % от стехиометрии	30	200
Конечное значение pH	11,6	7,5
Конечное значение λ , мСм/см	30	40

Проведена экспериментальная оценка эффективности очистки методом Труста без сорбционной доочистки раствора (табл. 5).

Таблица 5 – Массовая доля лития и примесей в модельном растворе и полученном Li_2CO_3 , %

Li	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Модельный раствор													
95,959	0,993	0,107	0,622	0,104	1,070	0,124	0,050	0,013	0,012	0,006	0,017	0,011	0,912
Полученный карбонат лития													
99,547	0,030	0,101	0,009	0,073	0,064	0,109	0,017	0,005	0,001	0,001	0,019	0,009	0,015

Из представленных данных следует, что метод Труста, позволяет провести эффективную очистку от примесей щелочных металлов, Al, Ti, Mn, Fe, Zn. В тоже время примеси Ca, Mg, Si, Ni и Cu не могут быть отделены от лития указанным методом.

Для отделения мелкодисперсных осадков был апробирован метод ультрафильтрации с использованием керамических мембран с размером пор 0,05 мкм. В экспериментах использовали раствор LiHCO_3 , полученный после проведения второй стадии карбонизации. Результаты анализа фильтрата показывают, что на стадии ультрафильтрации из раствора удаляются примеси Al (~ 100 %), Zn (~ 85 %) и Cu (~ 50 %).

Для очистки раствора LiHCO_3 от примесей щелочноземельных металлов, Mg, Cu и Ni был предложен сорбционный метод. В табл. 6 приведены марки и типы изученных сорбентов.

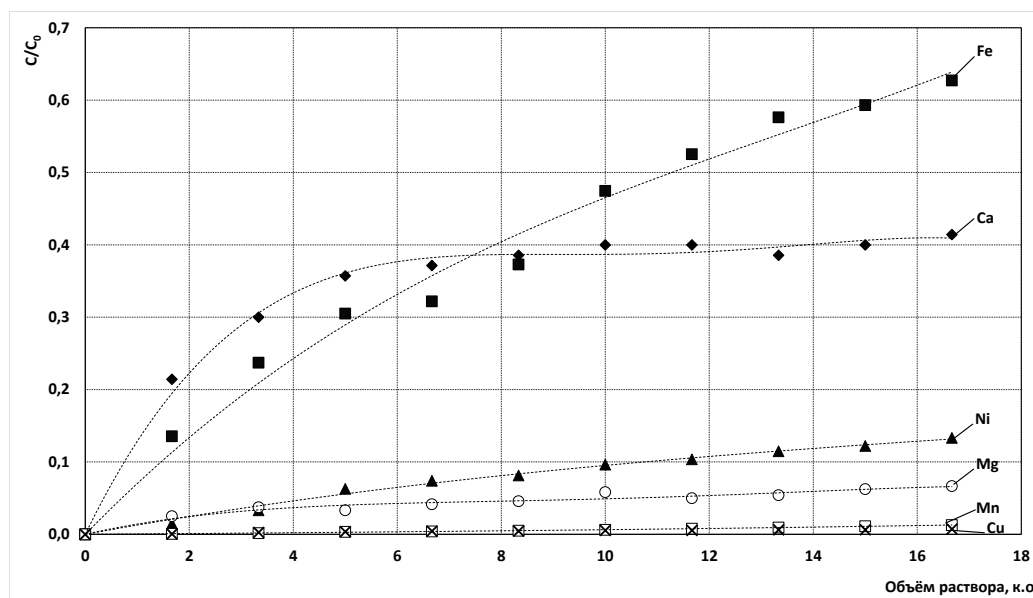
Таблица 6 – Характеристики использованных для очистки ЛВХР сорбентов

Характеристика	Марка катионита						
	ТОКЕМ-308	ТОКЕМ-200	Lewatit MonoPlus TP-260	Purolite S-957	Purolite S-930	АКСИОНИТ С3	Amberlite IRC 748
Производитель	НПО «ТОКЕМ» (Россия)		«Lanxess» (Германия)	«Purolite» (Великобритания)		«Аксион РДМ» (Россия)	«Rohm and Haas» (США)
Структура	Гелевая		Макропористая				
Матрица	Стирол-дивинилбензол	Акрил-дивинилбензол	Стирол-дивинилбензол				Полистирол
Функциональная группа	-SO ₃ H	-COOH	-P(O)(OH)CH ₂ NH ₂	-P(O)(OH) ₂ , -SO ₃ H	-N(CH ₂ COOH) ₂		
ПОЕ, не менее ммоль/см ³	1,9	4,3	1,3	1,9	1,45	1,5	1,35

Сорбцию ионов Ca, Mg, Cu, Ni проводили в статических условиях из 1,2 моль/дм³ раствора LiHCO₃. Для исключения дополнительного загрязнения раствора все иониты использовали в аммонийной форме (табл. 7).

Таблица 7 – Значения СОЕ при сорбции из раствора 1,2 моль/дм³ LiHCO₃, pH = 8,5

Марка сорбента	Значение СОЕ, ммоль/г		
	Ca	Cu(II)	Ni(II)
ТОКЕМ-308	0,67	0,29	< 0,01
ТОКЕМ-200	0,79	< 0,01	0,69
АКСИОНИТ С3	0,75	0,70	0,95
Amberlite IRC 748	0,78	0,78	0,88
Purolite S-930	0,65	0,72	0,82

Рисунок 2 – Выходные кривые сорбции примесных ионов из раствора LiHCO₃ на сорбенте АКЦИОНИТ С3

Ионит АКЦИОНИТ С3 в аммонийной форме был опробован для очистки раствора LiHCO₃, содержащего примеси элементов с концентрацией 50 мг/дм³ каждого в динамических условиях. На ионите АКЦИОНИТ С3 наблюдается эффективная очистка

раствора LiHCO_3 от примесей Mg, Cu, Mn и Ni. Несколько хуже протекает очистка от Ca, Fe (рис. 2). Результаты сорбционных экспериментов показали, что для очистки растворов LiHCO_3 от примесей Mg, Ca, Cu, Mn и Ni могут быть использованы промышленные иониты иминодиацетатного типа как зарубежного, так и российского производства.

Товарный продукт LiCl предполагается получать из очищенного Li_2CO_3 действием соляной кислоты осч. При этом будут образовываться кислые растворы LiCl , загрязненные в первую очередь продуктами коррозии технологического оборудования. Для оценки возможности сорбционной очистки растворов LiCl от продуктов коррозии были определены значения COE ионитов российского и зарубежного производства. Сорбцию проводили из 1,2 моль/дм³ раствора LiCl , pH=1,5 с концентрацией примесей около 0,2 г/дм³ (табл. 8).

Таблица 8 – Значения COE при сорбции примесей из раствора 1,2 моль/дм³ LiCl , pH=1,5

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

Так как, в хлоридных средах наиболее вероятным является загрязнение LiCl примесями Fe(III), изученные сорбенты, в первую очередь, оценивали именно по сорбции этого компонента. Полученные значения COE показали, что для сорбции Fe(III) наиболее эффективными являются иминодиацетатные иониты и сульфофосфоновый катионит Purolite S-957 их важным преимуществом является низкое сродство к литию, что исключает потери лития на стадии сорбции. На рис. 3 приведены выходные кривые сорбции Fe(III) на различных сорбентах.

Для определения условий получения безводного хлорида лития его водный раствор упаривали до начала кристаллизации. Полученные кристаллы сушили непосредственно в дифрактометрической кювете при различной температуре и определяли их состав. Результаты анализа сразу после выгрузки материала из сушильного шкафа приведены в табл. 9.

Как видно из представленных данных для получения безводного хлорида лития температуры сушки должна составлять не менее 250 °С.

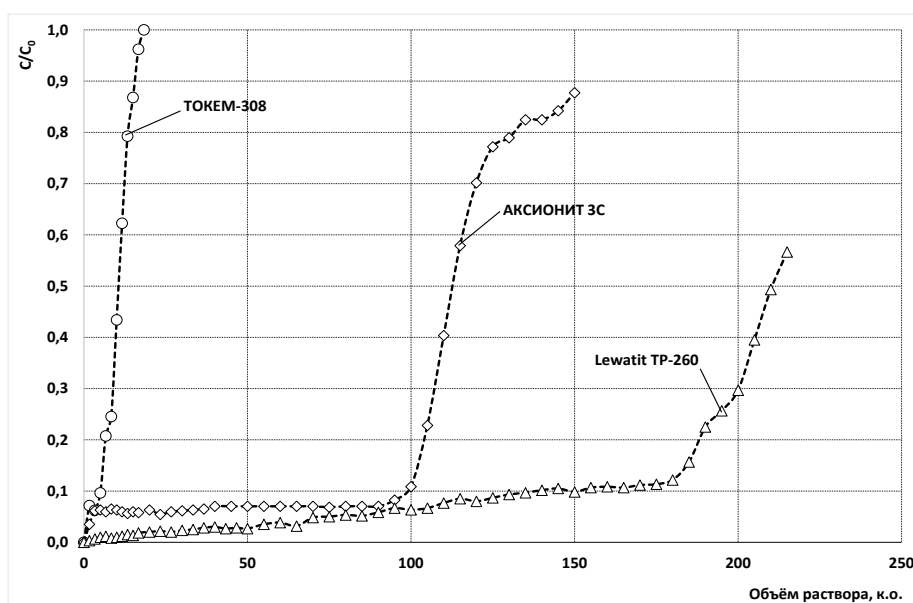


Рисунок 3 – Выходные кривые сорбции Fe(III) из раствора 1,0 моль/дм³ LiCl, pH=1,5 на различных сорбентах

Таблица 9 – 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

Предложенная технология переработки ЛВХР была отработана в лабораторных условиях. В ходе лабораторной апробации проведены все технологические операции с получением конечного продукта – Li₂CO₃.

На первой стадии из модельного раствора (табл. 10) методом карбонизации получен раствор LiHCO₃. Для очистки раствора LiHCO₃ от нерастворимых примесей раствор отфильтрован через керамическую мембрану с размером пор 0,05 мкм. На этой стадии из раствора практически полностью удаляются примеси Al и частично Cu и Zn (табл. 10).

Для сорбционной очистки раствора LiHCO₃ от оставшихся примесей использован катионит марки АКЦИОНИТ ЭС в аммониевой форме. На стадии сорбции происходит глубокая очистка от Ca, Mg, Cu и Zn. В очищенном растворе, кроме примесей щелочных металлов присутствуют Si и Cr (табл. 10).

Таблица 10 – Результаты анализов растворов при лабораторной апробации процесса переработки ЛВХР

Элемент	Массовая концентрация, мг/дм ³		
	Исходный модельный раствор	Раствор LiHCO ₃ после ультрафильтрации	Раствор LiHCO ₃ после сорбционной очистки
Li	8150	5780	5600
Na	74	49	47
K	67	54	53
Si	65	65	58
Cr	25	17	16
Zn	66	9,2	< 0,1
Cu	51	20	< 0,1
Ca	32	16	< 0,1
Mg	25	9	< 0,1
Al	58	< 0,1	< 0,1
Fe	0,9	< 0,1	< 0,1
Ti	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Mn	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ni	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Очищенный раствор LiHCO₃ нагревали до 90 °С, упаривали до 1/3 от первоначального объема. Образовавшийся осадок фильтровали через бумажный фильтр, промывали на фильтре горячей водой и сушили на воздухе при 105° С до постоянной массы. Всего было проведено три последовательных операций и получено три партии Li₂CO₃ ЛК-1, ЛК-2 и ЛК-3 массой 91, 65 и 64 г соответственно. При проведении второй и третьей операций использовали оборотные растворы, образующиеся при фильтрации и промывке осадка Li₂CO₃ (табл. 11).

Таблица 11 – Результаты анализа 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

Представленные в табл. 11 результаты свидетельствуют, что по содержанию примесей все образцы Li_2CO_3 соответствуют требованиям (табл. 3). Прямой выход Li_2CO_3 в 1, 2 и 3 циклах составил 56,4, 95,8 и 97,4 % соответственно. Из наработанного Li_2CO_3 был получен безводный LiCl . Образец Li_2CO_3 массой около 45 г растворили в концентрированной HCl осч. Раствор упарили в кварцевой чашке и высушили при температуре 250 °С в течение 8 ч. Выход LiCl составил 97,6 % (в табл. 12).

Таблица 12 – Химический состав наработанного LiCl

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 LiCl составила 0,0390 %, а содержание основного вещества – 99,96 %, что соответствует сформулированным ранее требованиям (табл. 3).

По результатам выполненных работ была предложена технологическая схема процесса получения высокочистого Li_2CO_3 из ЛВХР (рис. 4).

Глава 4. Опытная промышленная установка получения высокочистого карбоната и хлорида лития из литийсодержащих водно-хвостовых растворов. В главе представлены исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки, дано описание аппаратурно-технологической схемы установки, проведен выбор материалов оборудования.

Наибольший технический риск, обусловленный возможной коррозией технологического оборудования, связан с выбором материала выпарного аппарата раствора LiCl . Определена скорость коррозии различных материалов в концентрированных растворах хлорида лития при температуре кипения (105 °С, табл. 13).

Таблица 13 – Средняя скорость коррозии образцов конструкционных материалов в насыщенном растворе хлорида лития при температуре кипения, $\text{pH}=1,5$

Материал	Средняя скорость коррозии по циклам, 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
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

В качестве конструкционного материала для выпарного аппарата раствора хлорида лития может быть использован цирконий или титановый сплав BT1-0.

По результатам проведенных исследований было подготовлено техническое задание на проектирование установки переработки ЛВХР.

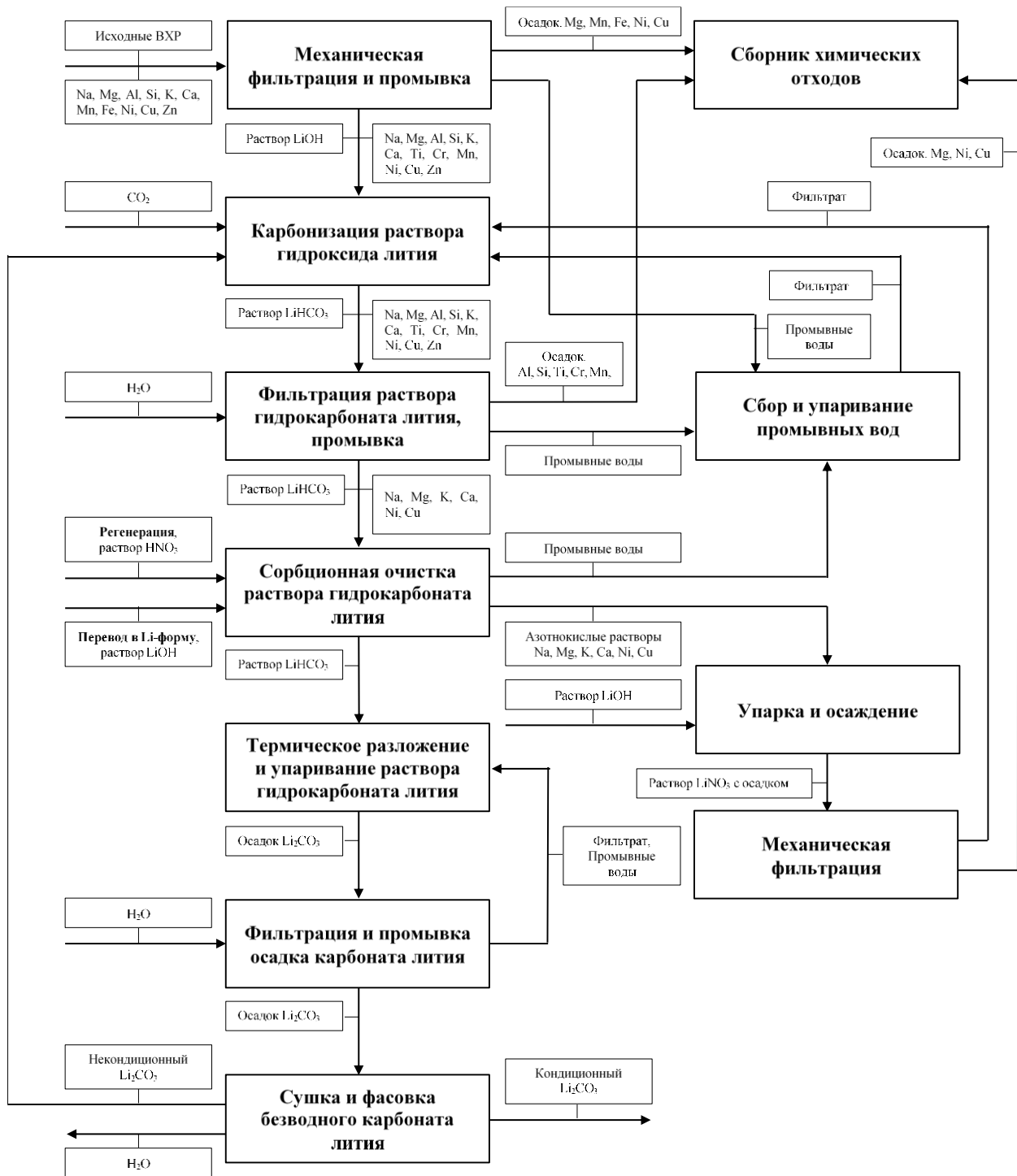


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема процесса переработки ЛВХР

На основании составленного технического задания компанией «Гидротех» изготовлено технологическое оборудование установки переработки ЛВХР.

Заключение

1. Определены оптимальные условия стадий процесса карбонизации раствора LiOH. Показано, что полноту прохождения процессов образования осадка Li_2CO_3 и его растворения с образованием LiHCO_3 наиболее целесообразно контролировать по значению электропроводности и pH раствора.

2. Определены основные формы существования примесей в растворе LiHCO_3 . Примеси Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe образуют мелкодисперсные осадки, а ионы щелочных, щелочноземельных металлов, Ni и Cu находятся в растворимой форме в виде простых или комплексных ионов.

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

4. Показано, что для очистки раствора LiHCO_3 от примесей щелочноземельных и цветных металлов может быть использован метод селективной сорбции иминодиацетатными ионитами, как зарубежного (Amberlite IRC 748, Purolite S930), так и российского (АКСИОНИТ С3) производства.

5. Изучено 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.

6. Предложена принципиальная технологическая схема получения высокочистого Li_2CO_3 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.

7. Проведены испытания коррозионной стойкости материалов в растворах LiOH, LiHCO_3 и LiCl. Показано, что для оборудования получения Li_2CO_3 может быть использована нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т, а для получения LiCl – титан марки ВТ1-0.

8. По результатам проведенных исследований подготовлено техническое задание на проектирование установки переработки ЛВХР. Разработана аппаратурно-технологическая схема установки; составлен перечень и определены характеристики основного технологического оборудования установки.

9. На основании технического задания ООО «Гидротех» изготовлено технологическое оборудование установки переработки ЛВХР.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Публикации, в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Волкова Т.С., Рудских В.В., Орлова В.А., Тананаев И.Г. Выделение лития из водных растворов методами выпаривания и осаждения и стабильность полученных соединений при хранении на воздухе. // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 9. С. 1240-1247 (Scopus, Web of Science).
2. Волкова Т.С., Рудских В.В., Джевелло К.А. Влияние значения рН раствора на коэффициенты распределения лития и примесных элементов на стадии сорбции // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. Вып. 10. С. 1322-1327 (Scopus, Web of Science).
3. Волкова Т.С., Рудских В.В. Механизм и параметры сорбции ионов щелочных металлов сильнокислотными катионитами // Журнал общей химии. 2017. Т. 87. Вып. 3. С. 503-512 (Scopus, Web of Science).
4. Волкова Т.С., Рудских В.В. Влияние параметров технологического процесса на осаждение карбоната лития при пропускании углекислого газа через раствор гидроксида лития // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 9. С. 1128 -1133 (Scopus, Web of Science).
5. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Рудских В.В., Волкова Т.С. Сорбционная очистка растворов щелочных металлов от примесей щелочноземельных и цветных металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18, № 3. С. 365 - 372. (Chemical Abstracts).
6. Волкова Т.С., Рудских В.В. Исследование возможности очистки раствора хлорида лития от примесей сорбционным методом // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, № 8. С. 1021 - 1029 (Scopus, Web of Science).
7. Милютин В.В., Каптаков В.О., Некрасова Н.А., Рудских В.В., Волкова Т.С. Глубокая очистка соединений лития от химических и радиоактивных примесей // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 3. С. 1 - 4. (Scopus, Web of Science).
8. Волкова Т.С., Рудских В.В. Использование хелатных катионитов для очистки раствора хлорида лития // Химическая технология. 2020. Т. 21, № 5. С. 194 - 198. (Scopus, Web of Science).
9. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Рудских В.В., Волкова Т.С. Получение высокочистого карбоната лития с использованием комплексообразующих ионитов // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, Вып. 4. С. 540 – 544. (Scopus, Web of Science).

Публикации, в рецензируемых изданиях:

1. Волкова Т.С., Рудских В.В. Исследование возможности очистки раствора гидроксида лития от примесей натрия и железа методом Труста // Химическая технология. 2018. Т. 19, № 2. С. 57 – 60.

Публичные доклады на международных научных мероприятиях:

1. Волкова Т.С., Рудских В.В. Использование осадительного метода для выделения лития из водных растворов // VI Школа-конференция молодых атомщиков Сибири: сборник тезисов докладов, 14-16 октября 2015 г., г. Томск: Изд. СТИ НИЯУ МИФИ, 2015. С. 18.
2. Волкова Т.С., Рудских В.В. Исследование возможности разделения лития и кальция сорбционным методом // «XIII Курчатовская молодежная научная школа», 27 – 31 октября 2015 г., г. Москва: Изд. НИЦ «Курчатовский институт», 2015. С. 16.
3. Волкова Т.С., Рудских В.В. Влияние величины рН раствора на значения коэффициентов распределения лития и примесных элементов // V Международная Конференция-школа по химической технологии ХТ/16, 16 - 20 мая 2016 г., г. Волгоград: ВолгГТУ, 2016. Т. 3. С. 10 – 11. РИНЦ.

4. Ивашкевич Н.А., Волкова Т.С., **Рудских В.В.** Очистка растворов хлорида лития от примесных элементов сорбционным методом // Материалы XXV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018»: Тезисы докладов. Радиохимия и радиоэкология. Москва, 9 -13 апреля 2018 г. [Электронный ресурс]. (<http://www.lomonosov-msu.ru>). – М.: МАКС Пресс; 2018.

5. Ивашкевич Н.А., Волкова Т.С., **Рудских В.В.** Очистка раствора хлорида лития от примесных элементов методом динамической сорбции // Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019»: Тезисы докладов. Химия. Москва. 8-12 апреля 2019 г. [Электронный ресурс]. (<http://www.lomonosov-msu.ru>). – М.: МАКС Пресс; 2019. С. 952.

6. Аюпова Д.С., Ивашкевич Н.А., Волкова Т.С., **Рудских В.В.** Отработка технологии получения безводного хлорида лития // Материалы Международного молодежного форума «Ломоносов-2020». Секция: Химия. Подсекция: Неорганическая химия II (аспиранты и молодые ученые) [Электронный ресурс] (https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm) / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. – Электрон. текстовые дан. (1500Мб.) – М.: МАКС Пресс, 2020.

7. Ивашкевич Н.А., Волкова Т.С., **Рудских В.В.** Влияние условий и продолжительности хранения на изменение свойств хлорида лития // Материалы Международного молодежного форума «Ломоносов-2020». Секция: Химия. Подсекция: Физическая химия II: химическая термодинамика и химическая кинетика [Электронный ресурс] (https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm) / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. – Электрон. текстовые дан. (1500Мб.) – М.: МАКС Пресс, 2020.

Публичные доклады на всероссийских научных мероприятиях:

1. Волкова Т.С., **Рудских В.В.** Изучение механизма сорбции ионов щелочных металлов (Li, Na, K) сильнокислотными катионитами // Седьмая Российская молодежная школа по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы докладов. Озерск, 12 – 16 сентября 2016 г. Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2016. С. 144 - 146.

2. Волкова Т.С., **Рудских В.В.** Использование метода Труста для очистки солей лития от примесей натрия и железа // Научная сессия НИЯУ МИФИ: Сборник научных трудов всероссийской конференции. Заседания тематических секций по направлению «Инновационные ядерные технологии». Снежинск, 12 – 13 декабря 2016 г. М.: НИЯУ МИФИ; Снежинск: СФТИ НИЯУ МИФИ, 2016. С. 49 - 50.

3. Шаповаленко Н.А., Волкова Т.С., **Рудских В.В.** Статическая и полная обменная емкость сульфокислотных катионитов по отношению к ионам щелочных металлов // Седьмая школа-конференция молодых атомщиков Сибири: Тезисы докладов. – Томск, 19 – 21 октября 2016. Северск: СТИ НИЯУ МИФИ, 2016. – С. 51.

4. Волкова Т.С., **Рудских В.В.** Очистка гидроксида лития от химических примесей методом карбонизации // «VII научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли «КОМАНДА 2017»: тезисы выступлений. СПб. 05 - 09 июня 2017 г. СПб: Изд-во СПбГЭУ, 2017. С. 101 – 103.

5. Аюпова Д.С., Волкова Т.С., Ивашкевич Н.А., **Рудских В.В.** Оценка возможности использования гидрокарбоната аммония для выделения лития из десорбатов // XIX Всероссийская научно-практическая конференция «Дни науки – 2019». Тезисы докладов: Озерск, 17 - 20 апреля 2019 г. Озерск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2019. С. 11 – 14.

6. Ивашкевич Н.А., Волкова Т.С., Аюпова Д.С., **Рудских В.В.** Сорбционная доочистка водных литийсодержащих растворов // XIX Всероссийская научно-практическая конференция «Дни науки – 2019». Тезисы докладов: Озерск, 17 - 20 апреля 2019 г. Озерск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2019. с. 14 – 18.