

УДК 546.34/36

Перспективы получения соединений лития из природных хлоридных рассолов

Н. П. КОЦУПАЛО

Закрытое акционерное общество "Экостар-Наутех",
ул. Б. Хмельницкого, 2, Новосибирск 630075 (Россия)

(Поступила 04.04.2000; после доработки 05.02.2001)

Аннотация

Исследованы возможности получения алюминийсодержащих сорбентов и их использования для извлечения лития из хлоридных рассолов. Разработаны способы, позволяющие получать как обогащенные литием концентраты, так и соединения лития: хлорид, карбонат, гидроксид. Показана экономическая целесообразность получения литиевых продуктов из рассолов для нужд алюминиевого производства и других отраслей промышленности.

ВВЕДЕНИЕ

В развитых странах литий и его соединения находят широкое применение в различных отраслях промышленности. В мировой практике по объему потребления литиевой продукции (в основном Li_2CO_3) алюминиевая промышленность прочно удерживает первое место. В свою очередь спрос на карбонат лития для алюминиевой промышленности обеспечивает развитие зарубежных мощностей и рост производства литиевой продукции [1, 2].

В Европе и Японии литий используется в основном для получения противоударной керамики и высокопрочных стекол для производства ТВ-трубок. В указанных производствах не требуется высокая чистота солей лития, поэтому применяются концентраты из руды [3]. Чистый карбонат лития используется при производстве оптического стекла и сплавов, применение которых все больше расширяется. Около одной трети всех потребителей составляют предприятия по получению смазочных материалов (масел), катализаторов для синтетических резин, а также медицина, производство аккумуляторов и батарей. В последние годы увеличилось потребление лития (в виде хлорида) при про-

изводстве легких и сверхлегких сплавов, используемых в сверхзвуковых самолетах и космических программах. Большой спрос на литий будет определяться не только указанными отраслями, но и ростом производства ядерных реакторов. Все более расширяются потребности в бромиде лития для холодильной техники [3].

На перспективность получения литиевой продукции из рассолов (саларов) указывается в ряде публикаций последних лет [4, 5]. В мировой практике освоены несколько крупных месторождений литиевых рассолов. Промышленно перерабатываются рассолы оз. Сильвер-Пик (штат Невада, США) с получением карбоната лития [4, 6]. Предварительно рассолы подвергаются естественному испарению в системе бассейнов. Очистку от примесей магния и кальция осуществляют непосредственно в бассейнах, так как их содержание невелико. Упаренный рассол, содержащий в основном NaCl и LiCl , поступает на завод, где проводятся его доочистка от примесей Mg и Ca и осаждение карбоната лития.

Реализован проект промышленного получения карбоната лития из саларов Атакаммы (Чили) [4, 7]. Содержание калия и магния в саларах значительно выше, чем в рассолах

Сильвер-Пик, поэтому в естественных бассейнах осуществляются поэтапный вывод солей: галита (NaCl), сильвинита ($\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$), сильвина (KCl), карналлита ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), а затем осаждение карбоната лития.

Для саларов, обогащенных сульфат-ионом и бором, в конце 1996 г. реализован проект "Минсал" [4, 7]. Осаждение лития осуществляется в бассейнах в виде двойного сульфата лития и калия, который перерабатывается на соли лития и калия. После отделения сульфата калия осаждается карбонат лития. В [8] из рассола после концентрирования в естественных условиях получают хлорид лития высокой чистоты, а в [9] предлагается получение сульфата лития. Все технологии по переработке рассолов и саларов Американского континента основаны на гелиоконцентрировании.

Цель настоящей работы – создание технологий для получения литийсодержащих концентратов и соединений лития из рассолов России, попутно добываемых с полезными ископаемыми (нефть, алмазы), и подземных хлоридных высокоминерализованных рассолов, обогащенных магнием и кальцием, без их предварительного упаривания. Исследование переработки гидроминерального сырья России, состав которого существенно отличается от состава рассолов (саларов) американского континента, проводили с использованием новых технологических приемов, которые бы позволили вовлечь в народное хозяйство страны уникальный сырьевой источник.

Известные способы извлечения лития из рассолов без их предварительного концентрирования основаны на его осаждении с использованием аморфного гидроксида алюминия, образование которого происходит в сфере реакции при $\text{pH} \approx 7$ [10–19]. Образование осадков в значительной степени зависит от условий осаждения лития и характера осадителя. Как правило, получают гелеобразные, плохо фильтрующиеся осадки. Осаждение лития в метастабильных условиях приводит к противоречивым результатам, касающимся состава алюминатных осадков и механизма их образования [15–17].

Для создания эффективных способов осаждения лития с использованием алюминийсо-

держащих реагентов, в том числе при $\text{pH} < 7$, практический интерес представляет исследование образования литий- и алюминийсодержащих фаз в равновесных условиях.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЛИТИЙ- И АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ

Синтез двойных соединений алюминия и лития в равновесных условиях осуществляли с использованием в качестве исходной твердой фазы кристаллического $\text{Al}(\text{OH})_3$, нерастворимого (или слабо растворимого) в растворах LiCl и LiOH . Это позволило подойти к решению вопроса о механизме образования литий- и алюминийсодержащих фаз. В системе $\text{LiOH}-\text{Al}(\text{OH})_3-\text{H}_2\text{O}$ при 298–323 К и массовой доле LiOH до 5 % установлена значительная область длительного существования метастабильных литий- и алюминийсодержащих фаз. Они представлены в виде топотаксиальных сростаний двух фаз – гидраргиллита (ГТ) и новообразования, что позволяет предположить близость их структур. Метастабильные фазы имели суммарный показатель преломления, зависящий от количества $\text{Al}(\text{OH})_3$ и LiOH в образце [20].

Кристаллизация термодинамически стабильных литийсодержащих фаз в системе $\text{LiOH} - \text{Al}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ происходит при температуре выше 323 К и массовой доле гидроксида лития более 5 % [21]. В этой области концентраций кристаллизуется двойной гидроксид алюминия и лития (ДГАЛ-ОН) состава $\text{LiOH} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, причем концентрация алюминия в растворе в десять раз ниже, чем это требуется для образования соединения стехиометрического состава. Поэтому нельзя утверждать, что процесс протекает через жидкую фазу. При температуре выше 373 К и массовой доле $\text{LiOH} \approx 6.4$ % кристаллизуется моноалюминат лития состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [2].

Образование в равновесных условиях в системе $\text{LiCl} - \text{Al}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ двойного соединения алюминия и лития [22, 23], имеющего стехиометрический состав $\text{LiCl} \cdot n\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1-3$, происходит в интервале концентраций 10–27 % (по массе) при температуре выше 353 К. В этой системе при снижении температуры и концентрации LiCl образуют-

ся также гомогенные фазы, представляющие собой срастания двух фаз – $Al(OH)_3$ и ДГАЛ-Cl [23]. Это обстоятельство не позволяло в более ранних работах получить указанные соединения стехиометрического состава [24]. Поскольку в данной системе алюминий в растворе не обнаруживается, предположение о пути образования ДГАЛ-Cl через жидкую фазу является несостоятельным.

Изучение механизма образования двойных соединений алюминия и лития, выполненное при использовании монокристаллов исходного гиббсита и водных растворов солей лития, показало, что взаимодействие протекает по интеркаляционному механизму с внедрением катионов Li^+ и анионов (Cl^- , Br^- , Γ^- , SO_4^{2-} и др.) в межслоевое пространство гидроксида алюминия [25–27]. Для этого необходимо осуществить раздвигание алюмогидроксидных слоев в $Al(OH)_3$, как показано на рис. 1. Образование самостоятельного слоя из анионов хлора и молекул воды увеличивает объем элемен-

тарной ячейки, сохраняя при этом ориентацию алюмогидроксидных слоев относительно друг друга [23, 28]. Наиболее вероятно, что и катион лития, не меняя своей координации, остается в межслоевом пространстве гидроксида алюминия [28].

Раздвигание алюмогидроксидных слоев в гидроксида алюминия приводит к изменению его кристаллического состояния. По данным микронзондовых исследований, при кристаллизации ДГАЛ-Cl обнаружено образование промежуточной фазы, представляющей собой гидроксид алюминия с деформированной структурой, что облегчает дальнейшее внедрение ионов лития и хлора в межслоевое пространство алюмогидроксидной системы [26, 27]. Аналогичное состояние гидроксида алюминия было обнаружено при полной деинтеркаляции хлорида лития из ДГАЛ-Cl в процессе его обработки водой [29, 30]. Полученная фаза отличалась повышенной реакционной способностью, что позволяло осуще-

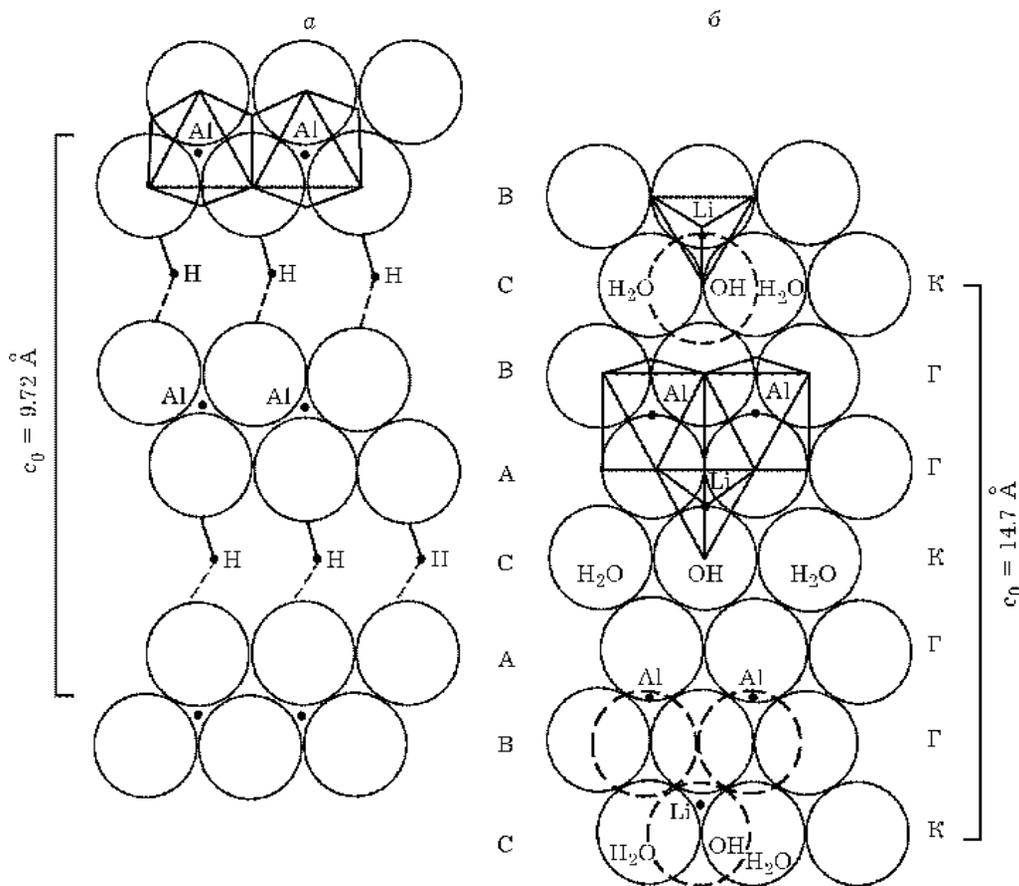


Рис. 1. Сечение плоскостью (1010) элементарной ячейки: а – гидраргиллит с раздвиганием алюмогидроксидных слоев; б – ДГАЛ-ОН с показом связей Al–OH, Li–OH и положений молекул H_2O , ионов Li и Al (по данным [28]).

ствить получение ДГАЛ-С1 в более мягких условиях: при массовой доле $\text{LiCl} \sim 6\%$ и температуре 333 К [29].

Дефектное состояние гидроксида алюминия было смоделировано путем механохимической обработки кристаллического гидраргиллита в аппаратах центробежно-планетарного типа с охлаждаемыми барабанами [31, 32]. При его взаимодействии с растворами хлорида лития полученный ДГАЛ-С1 наследовал дефектное состояние матрицы. Одновременно было установлено, что при частичной деинтеркаляции LiCl из состава дефектного соединения его структура сохраняется, причем при обработке ДГАЛ-С1 с дефицитом лития в составе водными литийсодержащими растворами вновь восстанавливается исходный состав ДГАЛ-С1 [33, 34].

Если количество удаленного лития отнести к единице массы вещества, то это можно рассматривать как сорбционную емкость (ϵ), обратимо восстанавливающуюся в растворах, содержащих LiCl , а дефектный ДГАЛ-С1 с дефицитом лития в его составе – как сорбент, селективный к ионам лития. Его селективность определяется тем обстоятельством, что место Li^+ в структуре ДГАЛ-С1 не может занять никакой другой катион. Количество лития, которое можно обратимо удалить из состава соединения, для дефектного и кристаллического препаратов ДГАЛ-С1 различно. На рис. 2 показано, что максимальное количество лития, которое можно обратимо удалить из состава соединения составляет для

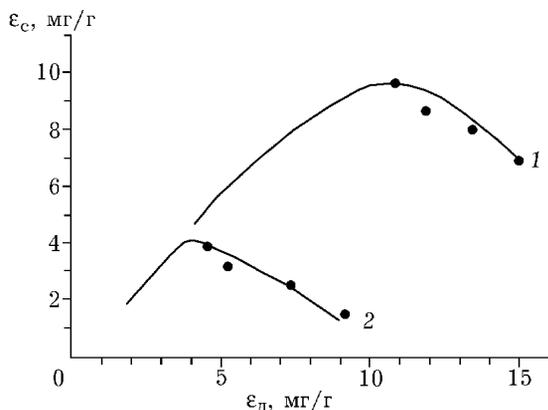


Рис. 2. Зависимость емкости, реализуемой в процессе сорбции (ϵ_s), от емкости, полученной в процессе десорбции Li (ϵ_d), для дефектного (1) и кристаллического (2) ДГАЛ-С1.

кристаллического образца ДГАЛ-С1 3.5 мг/г, а для дефектного – 10 мг/г.

На основании полученных результатов сделаны важные практические выводы, касающиеся получения сорбционно-активных материалов. Первый вывод заключается в том, что механически активированный ГГ может служить сорбентом и использоваться для извлечения лития из рассолов с получением концентратов, обогащенных фазой ДГАЛ-С1. Второй вывод состоит в том, что дефектный ДГАЛ-С1 с дефицитом лития в его составе является обратимым сорбентом, позволяющим получать растворы хлорида лития при его обработке водой и восстанавливающим состав при последующей обработке литийсодержащим раствором. Были разработаны способы получения литиевых концентратов и соединений лития с использованием дефектных форм ГГ и ДГАЛ-С1.

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

Полученные данные были использованы при разработке способа получения дефектного (рентгеноаморфного) гидроксида алюминия из кристаллического полидисперсного гидраргиллита с целью применения его в качестве сорбента при извлечении лития из хлоридных природных рассолов [35]. Исследование взаимодействия дефектного ГГ с отдельными компонентами природных рассолов и с литийсодержащими солевыми растворами, имитирующими составы природных рассолов, показало, что в 1–5 М растворах NaCl , KCl , CaCl_2 , являющихся основными компонентами рассолов хлоридного натриевого и кальциевого типов, активированный ГГ сохраняет дефектное состояние. Хлорид лития, содержащийся в рассоле, при pH 4–5 и в отсутствие алюминия в растворе образует ДГАЛ-С1, что подтверждает возможность взаимодействия по единственному интеркаляционному механизму. Хлорид магния образует магниевую фазу, рентгенографически подобную ДГАЛ-С1. Поэтому при одновременном присутствии лития и магния в рассоле отмечается сосаждение последнего [36, 37].

Были определены оптимальные условия сорбции лития из рассолов различной приро-

ды с использованием механически активированного ГТ (ГТ_{ма}) после предварительной очистки их от магния и без таковой. Установлено, что в концентратах, выделенных из рассола без его предварительной очистки, наряду с ДГАЛ-Cl содержится хлорсодержащая разновидность двойного соединения алюминия и магния, что повышает расход сорбента и, как следствие, приводит к снижению количества лития в составе осадков. При осаждении лития из рассола, очищенного от магния, количество сорбента сокращается вдвое: молярное отношение $Al(OH)_3 : LiCl = 6-8$. При этом концентраты, обогащенные литием, не содержат магния. Осаждение лития, как и в предыдущем случае, осуществляется при нагревании реакционной смеси до 333-353 К. На рис. 3 показана зависимость расхода осадителя от соотношения суммы концентраций Mg, Ca, Sr и концентрации лития (R). Очевидно, что при очистке рассола от магния, содержание которого в рассолах Восточной Сибири достигает 120 г/л $MgCl_2$, снижаются показатель R и, как следствие, расход осадителя.

Результаты исследований положены в основу способов получения литиевых концентратов с использованием дефектных форм ГТ, полученных механохимическим [38] и термическим (ГТ_{тха}) путями. Последний получен кратковременной обработкой кристаллического ГТ при температуре 643-773 К [39]. Для осаж-

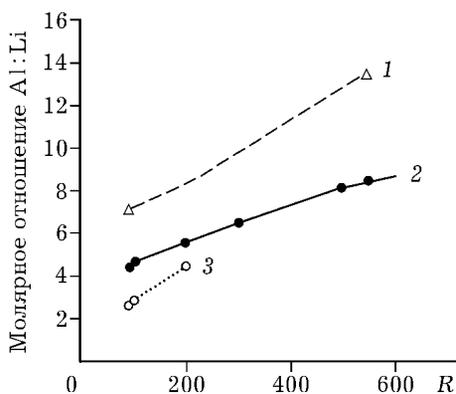
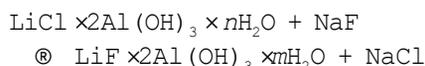
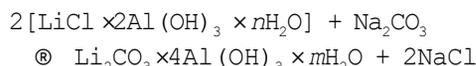


Рис. 3. Зависимость расхода осадителя (мол. отн. Al:Li) от критерия R ($C_{S_{Mg, Ca, Sr}} : C_{Li}$) при осаждении лития из рассолов: 1 – без очистки от магния; 2 – после очистки от магния; 3 – после очистки от магния и кальция; 1, 2 – рассол хлоридного кальциевого типа Восточной Сибири, а солей ~ 400 г/л, в качестве сорбента использован ГТ_{ма}; 3 – рассол хлоридного натриевого типа, сопутствующий нефтяным месторождениям Дагестана, S солей ~ 90 г/л, в качестве сорбента использован ГАКН.

дения лития из рассолов был использован также кристаллический гидроалюмокарбонат натрия (ГАКН) – промпродукт производства глинозема из нефелинов [4]. Установлено, что при механохимической активации ГАКН с аморфизацией его структуры до 90 % можно получить сорбционно-активный материал, способный осаждавать литий из природных рассолов с $R > 200$ без их предварительной очистки от магния и изменения величины pH [40].

Гидратированные осадки, содержащие в своем составе ДГАЛ-Cl, подвергали очистке от примеси хлора во избежание потери лития из-за высокой летучести LiCl в процессе последующего прокаливания осадков. Очистка осадков от хлорид-иона может быть осуществлена путем анионного обмена хлора в ДГАЛ-Cl на карбонат- или фторид-ионы [41]. При этом происходит образование ДГАЛ- CO_3 или ДГАЛ-F. Способ очистки от хлорид-иона заключается в обработке осадка содовым раствором [42]; фторирование осадков может осуществляться при обработке растворами фторида натрия [43]. При этом протекают реакции



Осадки после очистки от иона Cl^- прокаливали для получения литиевых концентратов, основными литийсодержащими компонентами которых были алюминаты лития ($Li_2O \times Al_2O_3$; $Li_2O \times 5Al_2O_3$) или фторид лития [43, 44], отличающиеся большей термической устойчивостью, чем LiCl. Осадки, выделенные из рассола без его предварительной очистки от Mg^{2+} , наряду с указанными фазами содержат в своем составе алюминаты или фториды магния, образование которых будет происходить в результате взаимодействия хлорсодержащей магниевой фазы с растворами Na_2CO_3 и NaF.

Полученные концентраты могут быть использованы в качестве добавки в ванны электролиза алюминия для интенсификации процесса [45]. Исходя из состава электролита наиболее подходящими соединениями, не разлагающимися с образованием газовой фазы, являются фторид и алюминат лития [1]. Используемый в настоящее время зарубежны-

ми фирмами карбонат лития, по мнению автора [1], не является оптимальной добавкой, но широко используется из-за его низкой стоимости (цена Li_2CO_3 в два раза ниже стоимости LiF). Получение литий- и фторсодержащих концентратов из дешевого сырьевого источника, каким являются природные хлоридные рассолы, позволит снизить стоимость продуктов, необходимых для нужд алюминиевого производства.

Из рассолов шести месторождений России были получены опытные партии литийсодержащих концентратов с использованием различных алюминийсодержащих соединений с кристаллической и дефектной структурой. В их числе попутные нефтяные и термальные воды Дагестана (месторождения Сухокумское и Тарумовское) хлоридного натриевого типа, дренажные рассолы трубки "Удачная" (республика Саха) хлоридного натриево-кальциевого типа, высокоминерализованные рассолы Восточной Сибири (месторождения Юрубченское, Сухотунгусское, Верхоленское) хлоридного кальциевого типа. Содержание LiCl в

рассолах изменялось от 0.33 до 1.44 г/л, суммарная минерализация составляла 90–430 г/л. В табл. 1 приведен состав полученных концентратов. Содержание лития (в расчете на оксид) в концентратах, выделенных из рассолов, в зависимости от их состава и используемого сорбента колебалось от 0.7 до 10 %.

Обогащенные литием концентраты (№ 1, 2, см. табл. 1), выделенные из попутных нефтяных вод Дагестана (а⁰солей – 90 г/л), были опробованы в ваннах электролиза алюминия на Ленинградском опытном заводе Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института алюминиевой, магниевой и электродной промышленности (ВАМИ). Испытания показали, что литиевые концентраты повышают показатели процесса электролиза алюминия и находятся на уровне или выше таковых, полученных при использовании карбоната лития: увеличивается выход по току, снижаются удельный расход электроэнергии, расход анодной массы и фтористых солей.

Концентраты, содержащие наряду с литием магний (№ 5, см. табл. 1), по заключе-

ТАБЛИЦА 1

Состав концентратов после очистки и прокаливания

Номер п/п	Используемый рассол, месторождение	Суммарная минерализация, г/л	Подготовка рассола	Используемый сорбент	Массовая доля, %				
					Li_2O	Al_2O_3	MgO	CaO	Прочие примеси
1	Попутные нефтяные воды, Сухокумское	90	Очистка от Mg^{2+}	ГАН	6.4	91.0	–	1.0	1.6
2	То же	90	Очистка от Mg^{2+} и Ca^{2+}	ГАН	10.2	89.3	–	–	0.5
3	Рассол, трубка "Удачная"	375	То же	ГАН _{ма}	3.9	95.0	–	0.2	0.9
4	Термальные воды, Тарумовское	210	Очистка от Mg^{2+}	ГГ _{ма}	3.8	93.6	–	0.9	1.7
5	Рассол, трубка "Удачная"	375	Без очистки	ГГ _{ма}	2.0	92.6	3.65	0.9	0.8
6	То же	375	Очистка от Mg^{2+}	ГГ _{ма}	3.1	89.8	–	4.0	3.1
7	Высокоминерализованный рассол, Верхоленское	430	То же	ГГ _{ма}	3.0	93.5	–	1.7	1.8
8	То же	430	»	ГГ _{гха}	1.0	96.6	–	1.1	1.3
9	»	430	Без очистки	ГГ _{гха}	0.7	95.2	1.3	0.2	2.6
10	Рассол, трубка "Удачная"	375	»	ГГ _{гха}	0.77*	99.0	н/о	н/о	н/о

* Содержание LiF .

нию ВАМИ также являются эффективной, интенсифицирующей процесс электролиза алюминия добавкой, так как магний, как и литий, оказывает положительное влияние на снижение температуры эвтектического криолитового расплава [46].

При условии расположения месторождений литийсодержащих рассолов вблизи от алюминиевых заводов организация производства Li -содержащих концентратов может быть осуществлена на территории заводов или вблизи от них. При этом насыщенный литием осадок может фторироваться отходящими газами алюминиевого производства [43], а после прокаливания использоваться в качестве добавки в электролит. Широкое распространение литийсодержащих рассолов на территории Иркутской области делает весьма перспективным получение литий- и фторсодержащих добавок и использование их на близлежащих алюминиевых заводах.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ЛИТИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ

Несмотря на очевидную простоту получения литиевых концентратов, содержащих в своем составе алюминаты или фториды лития, организация их производства в отдаленных районах, лишенных транспортных путей (трубка "Удачная", Сухотунгусское месторождение), приведет к определенным трудностям с доставкой концентрата к алюминиевым заводам. Применительно к таким рассолам разработана технология получения карбоната лития из литиевых концентратов. Технология включает термическое или механохимическое разложение концентрата, содержащего ДГАЛ-С1, на хлорид лития и алюминатный остаток, который повторно используется для осаждения лития из рассолов [44]. Хлорид лития переходит в раствор в результате последующей обработки водой при комнатной температуре. Полученные растворы хлорида лития (~ 10 г/л LiCl) подвергаются электродиализному концентрированию с последующим осаждением карбоната лития содой. В этом случае транспортные перевозки сокращаются в ~ 15 раз, причем прямые перевозки литиевых солей к месту их использования осуществляются с загрузкой обрат-

ных рейсов реагентами для осаждения лития (сода). Это делает экономически выгодной схему транспортных перевозок.

Однако для получения солей лития из рассолов более эффективен сорбционный процесс с использованием обратимого сорбента на основе ДГАЛ-С1 с дефектной кристаллической структурой [33, 34]. Разупорядоченную структуру ДГАЛ-С1 можно получить либо при синтезе его в неравновесных условиях, либо кратковременным механохимическим (или термическим) воздействием на упорядоченную кристаллическую структуру вещества [47]. При анодном растворении металлического алюминия в растворах LiCl установлено образование дефектной формы ДГАЛ-С1, которое происходит в неравновесных условиях. Оптимальными условиями электрохимического синтеза ДГАЛ-С1 являются: концентрация LiCl в ванне электролиза 2–3 М, pH 7, температура не выше 323 К, плотность тока 10 А/м² и напряжение 5–7 В [48–50].

Получение ДГАЛ-С1 в неравновесных условиях осуществляется также при взаимодействии рентгеноаморфного ГГ, полученного механохимическим путем [31], с 1.5–2.0 М растворами хлорида лития при нагревании реакционной смеси до 359 К [51].

Синтез ДГАЛ-С1 с дефектной структурой можно осуществить твердофазным путем, подвергая механохимическому воздействию оба исходных продукта – кристаллический ГГ и одноводный хлорид лития [52]. Синтез проводили в планетарной мельнице типа АГО-3 [53]. При центробежном ускорении, равном 60 g , за 5–7 мин получен продукт, сорбционные свойства которого сопоставимы со свойствами ДГАЛ-С1, синтезированного электрохимическим путем [50].

Разновидностью твердофазного синтеза является получение кристаллического ДГАЛ-С1 в условиях интенсивного перемешивания в смесителе для сыпучих материалов кристаллических ГГ и $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (или $\text{LiCl} + 0.5 - 1.0$ моль H_2O) [54]. Кинетика взаимодействия зависит от дисперсности исходного ГГ. При использовании мелкодисперсного ГГ время образования ДГАЛ-С1 составляет 10 мин. Для получения ДГАЛ-С1 с дефектной кристаллической структурой продукт подвергали механической активации в центробежной мельнице непре-

ТАБЛИЦА 2

Характеристика образцов ДГАЛ-С1 с дефектной структурой

Условия получения образца	Отношение, моль/моль		$S_{уд.}$, м ² /г	D , нм	Насыпная плотность, г/см ³
	LiCl/Al(OH) ₃	H ₂ O/LiCl			
Химическое осаждение	0.35	6.2	6.8	16	0.83
Анодное растворение Al	0.38	3.3	6.2	16	1.00
Гидрохимический синтез (ГГ _{ма} + раствор LiCl)	0.45	2.7	5.5	20	0.98
Твердофазный синтез (кристаллический ГГ + LiCl · xH ₂ O)	0.36	3.5	4.5	20	0.89
Кристаллический ДГАЛ-С1 (теоретический состав)	0.50	2.0	3.0	180	1.25

рывного действия, например ЦМА-02 или ЦМА-06 [55].

В табл. 2 приведены характеристики дефектных образцов ДГАЛ-С1, полученных различными путями. Рентгенографически установлено, что все образцы имеют дефектную структуру, на что указывает уширение базальных рефлексов и рефлексов в области $2\theta = 20-40^\circ$. Образцы ДГАЛ-С1 имеют близкую удельную поверхность (см. табл. 2), которая в 1.5–2 раза выше, чем у кристаллического препарата, что также указывает на разупорядоченность их структур.

Изотермы сорбции лития из рассолов для всех образцов однотипны (рис. 4) и не зависят от способов получения; их сорбционная

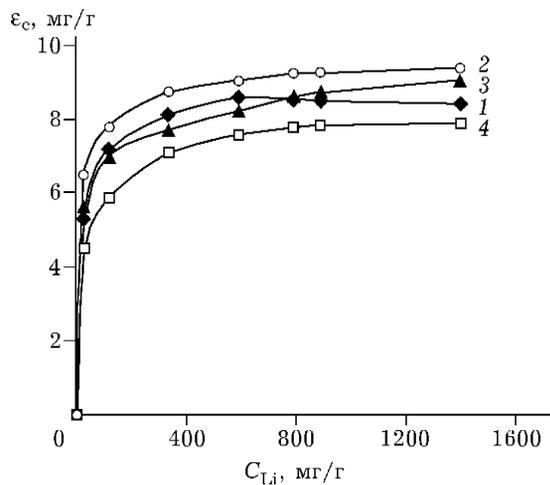


Рис. 4. Изотермы сорбции лития образцами ДГАЛ-С1, полученными химическим осаждением из растворов, содержащих LiCl и AlCl₃ (1); анодным растворением металлического алюминия в растворе LiCl (2); гидрохимическим синтезом с использованием ГГ_{ма} и раствора LiCl (3); твердофазным синтезом из кристаллических ГГ и LiCl · xH₂O (4).

емкость составляет (9±1) мг/г в расчете на литий [33, 50].

С использованием дефектного ДГАЛ-С1, полученного по способу [51], разработан процесс извлечения лития из рассола и опробован в укрупненном масштабе. Использовался рассол трубки "Удачная" с содержанием хлорида лития 0.9 г/л при общей минерализации рассола 375 г/л. Способ был реализован при насыщении сорбента с дефицитом лития в его составе рассолом и десорбции лития с сорбента водой ($T = 298-313$ К) в режиме противотока. В процессе испытаний получены элюаты с содержанием LiCl ~ 3 г/л; количество примесей хлоридов натрия, магния и кальция не превышало 0.8 г/л. Элюаты селективной сорбции лития подвергали ионообменной очистке от ионов магния и кальция. Очищенный элюат концентрировали методом электродиализа с последующим осаждением из него карбоната лития.

При использовании порошкового сорбента возникают определенные трудности при его промывке, приводящие к потере до 20 % лития, хотя эти потери и являются обратимыми. Реализация процесса в режиме противотока приводит к необратимым потерям сорбента (~ 4 %) в виде мелких фракций (≤ 10 мкм) [29].

Для снижения потерь лития и повышения технологичности процесса были изучены условия и предложены способы гранулирования сорбента [56–58]. Для гранулирования использован метод экструзии пасты, состоящей из сорбента с органическим связующим материалом, растворимым в органическом раство-

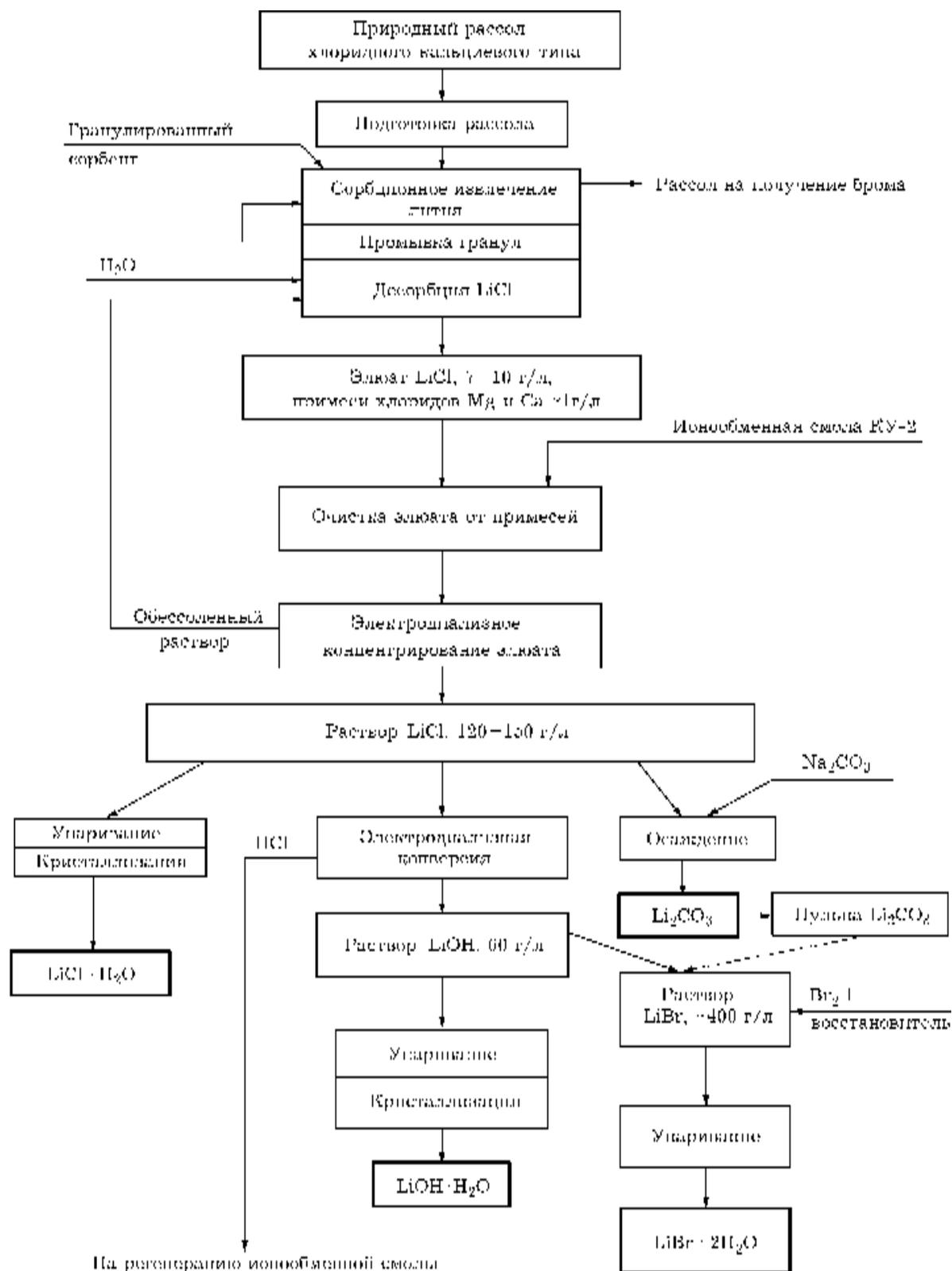


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема получения соединений лития из природных рассолов хлоридного кальцевого типа (Восточная Сибирь).

рителе. В качестве связующих материалов использованы растворимые фторопласты (Ф-26, Ф-41) [57] и хлорированная поливинилхлоридная смола [58], в качестве растворителей – ацетон, метилхлорид. Полная сорбционная емкость гранулированного сорбента в статических условиях составляет около 7 мг/г. При использовании предложенных способов получены экспериментальные партии гранулированного сорбента с общей массой ~ 2.4 т.

Сорбция лития гранулированным материалом проводилась в динамических условиях на колонке фильтрующего типа с использованием дренажных рассолов трубки “Удачная” [56]. Установлено, что полная динамическая емкость сорбента (ПДОЕ) соответствует ~ 6 мг/г. Рабочая емкость сорбента составляет ~ 40 % от ПДОЕ. Степень извлечения лития до проскока достигает 93–100 %. Концентрации элкатов, полученных при десорбции лития с гранулированного сорбента водой, были примерно в два раза выше, чем при использовании порошкового сорбента [56]. Гранулированный сорбент, имеющий емкость несколько ниже, чем порошковый ДГАЛ-С1, может быть использован многократно в циклах сорбции–десорбции лития практически без измельчения. Его механическая прочность составляет 98–100 %. На основании полученных данных разработан способ получения хлорида лития из рассолов [59].

В промышленном масштабе сорбционный процесс извлечения лития из рассолов опробован в динамических условиях в режиме противотока сорбента и рассола на экспериментальной колонке с загрузкой сорбента ~ 400 кг. Промышленные испытания способа [59] осуществлены с использованием рассола Знаменского месторождения (Иркутская область) состава, г/л: LiCl – 2.5, NaCl – 6.1, KCl – 8.2, MgCl₂ – 115.6, CaCl₂ – 335.5, Br – 9.3, а солей – 503. Испытания показали полную воспроизводимость результатов, полученных в лабораторных условиях.

После селективной сорбции лития элкаты очищали и концентрировали для получения хлорида лития или его гидроксида. Последний получен путем электродиализной конверсии LiCl в LiOH [60]. Из элкатов селективной сорбции лития получены карбонат, одноводный хлорид и моногидрат гидроксида лития, ко-

торые имеют высокую степень чистоты и могут использоваться в традиционных областях.

В рамках комплексных схем переработки бромидсодержащих рассолов (содержание брома в рассолах Сибирской платформы 3–11 г/л) можно получать бромид лития [61]. С использованием бромной воды, образующейся при традиционном получении брома методом паровой десорбции [62], и гидроксида лития, полученного путем электродиализной конверсии LiCl @ LiOH [60], разработан способ получения LiBr в присутствии восстановителя [63]. По ориентировочным оценкам экономической эффективности комплексного получения соединений лития и брома из рассолов Знаменского месторождения ожидаемая себестоимость литиевых и бромных продуктов составит 35–50 % от их цен на мировом рынке [64]. На рис. 5 приведены возможные варианты получения литиевых продуктов из хлоридных рассолов месторождений России.

Таким образом, получение алюминийсодержащих сорбентов на основе ГГ и ДГАЛ-С1 с дефектами в их кристаллической структуре и исследование возможности их использования для извлечения лития из хлоридных рассолов позволили разработать и опробовать в укрупненном масштабе способы получения литиевых концентратов и соединений лития. Показано, что природные хлоридные рассолы являются ценным сырьем для получения большого ассортимента литиевых продуктов. Стоимость соединений лития, полученных по разработанным технологиям при использовании гранулированного ДГАЛ-С1 в качестве сорбента и рассолов без их предварительного концентрирования, может конкурировать с дешевым чилийским карбонатом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 О. С. Игнатъев, *Цв. металлы*, 8 (1997) 39.
- 2 О. С. Игнатъев, О. А. Брагазина, *Цв. металлургия*, 2 (1997) 13.
- 3 М. А. Ягольницер, К. А. Ситро, А. Д. Рябцев, *ЭКО*, 6 (1999).
- 4 Ю. И. Остроушко, Л. В. Дегтярева, *Гидроминеральное сырье – неисчерпаемый источник лития*, ЦНИИатоминформ, Москва, 1999.
- 5 Л. З. Бьковский, Т. П. Линде, Н. В. Петрова, *Минеральные ресурсы России*, 6 (1997) 8.
- 6 *Eng. Mining. J.*, 171, 4 (1970) 71.
- 7 M. Coad, *Industrial Minerals*, October (1984) 27.

- 8 Pat. 4271131 USA, 1979.
9 Pat. 4723962 USA, 1986.
10 Pat. 29644381 USA, 1960.
11 Pat. 4159311 USA, 1979.
12 Pat. 4472362 USA, 1984.
13 Pat. 4291001 USA, 1981.
14 I. Pally, *Appl. Chem. Biotechnol.*, 28, 7 (1978) 469.
15 M. Frenkel, A. Glasner, S. Sarig, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 507.
16 Kang Ding-Xue, Shen Xiang-Mu, Wan Xue-Yuan, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 31 (1981) 683.
17 H. Wada, N. Kitamura, A. Fujii, S. Katon, *Chem. Soc. Jap.*, 7 (1982) 1152.
18 А. И. Мун, Р. С. Дарер, Г. В. Желудкова, *Изв. АН КазССР. Сер. хим.*, 3 (1971) 12.
19 Ю. В. Егоров, Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами, Атомиздат, Москва, 1975.
20 Н. П. Коцупало, И. А. Порошина, А. С. Бергер и др., *ЖНХ*, 23, 8 (1978) 2232.
21 Н. П. Коцупало, А. С. Бергер, В. А. Пушнякова, *Там же*, 23, 9 (1978) 2314.
22 А. П. Немудрый, В. П. Исупов, Н. П. Коцупало и др., *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 4 (1984) 28.
23 А. П. Немудрый, В. П. Исупов, Н. П. Коцупало, В. В. Болдырев, *Там же*, 5 (1984) 47.
24 В. П. Данилов, Л. Т. Котова, И. Н. Лепешков, *ЖНХ*, 13, 5 (1967) 1464.
25 А. П. Немудрый, В. П. Исупов, Н. П. Коцупало, В. В. Болдырев, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 2 (1987) 48.
26 А. П. Немудрый, В. П. Исупов, Н. П. Коцупало, В. В. Болдырев, *Там же*, 6 (1987) 111.
27 А. П. Немудрый, И. А. Порошина, Г. Н. Гольденберг и др., *Там же*, 2 (1988) 58.
28 И. А. Порошина, Н. П. Коцупало, *Журн. структур. химии*, 31, 4 (1990) 74.
29 В. П. Исупов, Л. Э. Чупахина, Н. П. Коцупало, В. В. Болдырев, *ДАН СССР*, 316, 5 (1991) 1144.
30 В. А. Пушнякова, В. Д. Бельж, В. П. Исупов и др., *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 6 (1984) 57.
31 Л. Т. Менжерес, В. П. Исупов, Н. П. Коцупало, *Там же*, 3 (1988) 53.
32 В. П. Исупов, Л. Т. Менжерес, М. И. Татаринцева и др., *Там же*, 6 (1988) 99.
33 Н. П. Коцупало, Л. Т. Менжерес, Е. В. Мамылова, *ЖТХ*, 71, 10 (1998) 1645.
34 V. P. Isupov, N. P. Kotsupalo, A. P. Nemudry, L. T. Menzheres, in A. Dabrowski (Ed.), *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection: Studies in Surface Science and Catalysis*, Amsterdam, 1998, Vol. 120A, p. 621.
35 Пат. 1277552 РФ, 1985.
36 В. Д. Бельж, Л. Т. Менжерес, Н. П. Коцупало, В сб.: *Новые направления в комплексной переработке минерального сырья*, Красноярск, 1986, т. 2, с. 184.
37 Л. Т. Менжерес, Л. Б. Орлова, В. П. Исупов и др., *Там же*, с. 74.
38 Пат. 1127232 РФ, 1983.
39 Пат. 1729027 РФ, 1990.
40 Пат. 1531388 РФ, 1988.
41 В. П. Исупов, Э. Л. Чупахина, Н. П. Коцупало, *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 4 (1989) 37.
42 А. с. 1378272 СССР, 1986.
43 Пат. 2077156 РФ, 1994.
44 В. П. Исупов, *Физико-химические основы способов переработки литиевых концентратов, выделенных из природных вод: Автореф. дис. ... канд. хим. наук, ИХТТИМС СО АН СССР, Новосибирск, 1987.*
45 Н. П. Коцупало, В. В. Болдырев, В сб.: *Основные направления и меры по ускорению научно-технического прогресса алюминиевой промышленности*, Москва, 1984.
46 Н. И. Ануфриева, Э. И. Балашова, В. Н. Вертинский, Л. С. Барабанова, *Цв. металлы*, 1 (1979) 38.
47 Е. Г. Аввакумов, *Механические методы активации химических процессов*, 2-е изд., Наука, Новосибирск, 1991.
48 Пат. 2028385 РФ, 1994.
49 РСТ (WO) 94/19513, Н. П. Коцупало, Л. Т. Менжерес, Л. Л. Ситникова, 1995.
50 Н. П. Коцупало, Л. Т. Менжерес, Е. В. Мамылова, А. Д. Рябцев, *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 249.
51 Пат. 1665581 РФ, 1989.
52 Пат. 2089500 РФ, 1994.
53 Пат. 1584203 РФ, 1993.
54 Пат. 2113405 РФ, 1997.
55 А. с. 925386 СССР, 1982.
56 Л. Т. Менжерес, Н. П. Коцупало, *ЖТХ*, 72, 10 (1999) 1623.
57 Пат. 2009714 РФ, 1992.
58 Пат. 2050184 РФ, 1993.
59 Пат. 2050330 РФ, 1993.
60 Пат. 2090503 РФ, 1994.
61 Н. П. Коцупало, Л. Т. Менжерес, А. Д. Рябцев, *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 157.
62 В. И. Ксензенко, Д. С. Стасиневич, *Химия и технология брома, йода и их соединений*, Химия, Москва, 1995.
63 Заявка 98106582 РФ, 1998.
64 Н. П. Коцупало, *Физико-химические основы получения селективных сорбентов и создание технологий извлечения лития из рассолов с их использованием: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук, ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 2000.*

