ХІМІЯ ТА ФІЗИКА

УДК 628.387

Яцков М. В., к.т.н., с.н.с., завідувач кафедри хімії та фізики, Корчик Н. М., к.т.н., доцент (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне), **Кирилюк С. В., викладач** (Технічний коледж Національного університету водного господарства та природокористування, м. Рівне)**, Пророк О. А., студент** (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

ДОБУВАННЯ ЛІТІЮ ІЗ ПРИРОДНИХ, ПРОМИСЛОВИХ ТА СТІЧНИХ ВОД

У статті наведені основні методики, схеми та технологічні параметри для отримання літію і його сполук із літієвмісних вод у формі концентратів за відомими хімічними технологіями. Створена технологія також дозволяє отримувати очищену від сполук літію воду.

***Ключові слова*: Літій та його сполуки, вилучення, екстракція, органічні компоненти, природні води, концентровані стічні води.**

У природі літій зустрічається переважно в гірських породах у вигляді алюмосилікатів, а також міститься в соляних розсолах, морській воді. З мінералів літію найбільш поширені: сподумен $LiAl(Si_2O_6)$ (6÷7,5% Li_2O), лепідоліт $KLi_{1,5}x(Si_3Al_{10})(F,OH)_2$ (2÷6% Li_2O), петаліт $(Li,Na)AlSi_4O_{10}$ (2÷4% Li_2O). У експлуатованих літієвих рудах вміст оксиду літію складає від 0,7 ÷ 3%. Для отримання концентратів, що містять 4,5 ÷ 7% Li_2O, застосовують різні методи збагачення мінералів. Сировиною для одержання солей літію можуть бути також природні літієвмісні води: високо мінералізовані підземні води, води геотермальних джерел; низько концентровані пластові води; стічні води (залишкові розчини, які неминуче утворюються при виробництві); природні концентровані розчини морського типу тощо.

Літій та його сполуки знаходять застосування в різних галузях, а саме: для отримання ізотопу Гідрогену – тритію; в металургії – як розкиснювачі і модифікатори для чорних і кольорових металів, як компоненти легких сплавів; в промисловості органічного синтезу; при виробництві акумуляторів та хімічних джерел електричного струму.

Карбонат літію застосовують для одержання емалі та глазурі.

Фторид літію вводять для поліпшення якості оптичних лінз. Гідрид літію може служити джерелом для добування газоподібного водню. Стеарат літію є добрим згущувачем мастил, які можуть використовуватися в температурному діапазоні від -50 ÷ +80°С. Бромистий літій використовується в адсорбційних холодильних машинах і кондиціонерах. В свою чергу, фторид літію використовується як компонент ядерного пального. Карбонат літію застосовується у виробництві електровакуумного скла [1].

Найбільш поширеними методами вилучення *Li* з розчинів є:

– екстракційні методи, в основі яких лежить процес комплексоутворення між екстрагентом і катіоном Li^+; при цьому найбільш ефективними екстрагентами-комплексоутворювачами є карбонільні сполуки та краун-ефір;

– реагентний метод вилучення літію із природних та технологічних розчинів;

– адсорбційні методи.

Екстракція *Li* з використанням етилацетату як екстрагента: катіон Li^+ утворює стійкий комплекс з двома молекулами етилацетату

$$Li^+ + 2CH_3COOC_2H_5 \Rightarrow [Li(CH_3COOC_2H_5)_2]^+ .$$

Йони K^+ і Na^+ також комплекоутворючою активністю не володіють, що дозволяє використовувати етилацетат як селективний екстрагент для вилучення Li^+.

Екстракція Li^+ з утворенням забарвлених комплексів базується на використанні краунефірів, що утворюють забарвлені комплекси з Li^+. Ця властивість може бути з успіхом використана для якісної ідентифікації літію у відпрацьованих технологічних розчинах виробництва стаціонарних джерел електричного струму (СДЕС).

Йон Li^+ вилучають за допомогою трибутилфосфату, що спрощує зазначений технологічний процес та підвищує ефективність його вилучення (рис. 1). В свою чергу, Li^+ і Sc^+ екстрагують сумішшю трибутилфосфату $((C_4H_9O)_3P{=}O$, де T_{FeO}= 20-30г/л) з 5-10%-ним розчином карбонової кислоти; після цього реекстракцію літію здійснюють 6-8 н розчином *HCI*, а скандій залишається в органічній фазі [2].

Для вилучення Li^+ з утворенням комплексів циклічної структури ефективними екстрагентами, здатними до комплексоутворення з Li^+ в розчинах, можуть використовуватися аналоги краун-ефірів оліго- та поліетиленгліколів (ПЕГ). Взаємодія з цими полімерними молекулами призводить до зміни конформації полімерного ланцюга в самому ком-

плексі, при цьому утворюються комплекси циклічної структури (рис. 1).

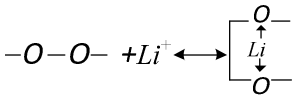

Рис. 1. Вилучення літію у формі циклічних комплексів

Вилучення літію у вигляді відповідних важкорозчинних алюмінатів ґрунтується на утворенні важкорозчинних алюмінатів літію, у вигляді яких він може селективно вилучатись навіть з досить розбавлених розчинів. Алюмінат літію являє собою літієвий концентрат, 50 кг якого містить 1 кг оксиду літію. З цього концентрату літій можна добувати у вигляді хлориду або сульфату, а гідроксид алюмінію може знову використовуватися для осадження йонів Li^+. Ефективність вилучення Li^+ (навіть з розведених розчинів) при застосуванні даного методу може досягати величини 95-97%.

Вилучення літію при переробці технологічних розчинів з високою концентрацією фтористо-водневої кислоти здійснюють наступним чином: його переводять в осад, який утворюється при введенні в розчин фторидів калію і феруму чи інших сполук феруму. Зазначений спосіб дозволяє забезпечити вилучення літію із розчинів з вмістом фтористоводневої кислоти до 20%. Ефективність вилучення становить 99,7%.

Отримання солей літію з літієвмісних вод на першому етапі включає очищення літієвмісних вод лужноземельних металів за допомогою кальцинованої соди. Далі, в зазначений розчин вводять суміш $A1C1_3 \cdot 6H_2O$ або $A1(N0_3)_3 \cdot 9H_2O$ і при перемішуванні осаджують літієвий концентрат, додаючи каустичну соду до pH=7,5. Літієвий концентрат відокремлюють, промивають, висушують і обробляють хлоридною або нітратною кислотою до повного розчинення осаду. Отриманий розчин упарюють до концентрації 2,5÷5,0 (% від маси) літію (при використанні хлоридної кислоти) або до 2,5÷3,0% літію (при застосуванні нітратної кислоти). Утворений осад відповідної сполуки алюмінію відокремлюють від маточного розчину і відправляють на обробку літійвмісних вод з отриманням літієвого концентрату.

Використання діоксиду марганцю (як адсорбенту) має найважливіше значення серед адсорбційних методів. Цей метод орієнтований на використання адсорбенту діоксиду марганцю як основного компонента. При цьому використовується суміш діоксину марганцю (3-40% мас.) та ПЕГ (3-25% мас.), полімерного або неорганічного наповнювача. Сорбційна ємність адсорбенту залежить від вмісту в ньому MnO_2.

Стабільні результати досягаються при використанні адсорбенту із вмістом зазначеного компонента понад 15% (мас.) [3].

Технологія отримання літієвих фтористих солей сорбцією літію як $LiCl\text{-}2Al(OH)_3\text{-}mH_2O$ включає використання протитокового руху контактних фаз в сорбційно-десорбційному пристрої із замкнутим циклом руху сорбенту на основі $LiCl\text{-}2Al(OH)_3$ і фторування отриманих електронів, збагачених хлоридом літію. При фторуванні елюатів селективною сорбцією після їх концентрування (суміш до 40 г/л *LiCl* та домішки хлоридів магнію і кальцію) отримується суміш фтористих солей із вмістом *LiF* не менше як 55%. Очищення елюатів від домішок *Mg* і *Ca* дозволяє отримати фторид літію високого ступеня чистоти (до 90%) [4].

Запропонована авторами технологія добування літію із природних розчинів включає отримання літієвмісних концентратів шляхом осадження у формі важко розчинних алюмінатів літію при хемосорбції. Вказана технологія характеризується високою ефективністю вилучення літію з розбавлених розчинів (95-97%). Цей технологічний спосіб передбачає очищення природних розчинів, яке забезпечує вилучення лужноземельних металів з використанням кальцинованої соди. Однак запропонований спосіб не передбачає попереднє очищення розсолів від органічних компонентів в тому числі нафтенових кислот, нафтопродуктів тощо, що супроводжується великими затратами, а тому обмежує застосування даного способу.

Авторами розроблений та апробований в промислових умовах технологічний спосіб добування літію з літієвмісних розчинів, який включає попереднє очищення природного розчину. Зазначений спосіб забезпечує вилучення органічних компонентів, солей твердості, зниження загального солевмісту без використання додаткових лужних реагентів, а також здешевлення процесу та високий ефект вилучення за рахунок виключення побічних процесів.

Запропонована технологія включає такі основні етапи:

1) попереднє очищення шляхом аерації, обробки флокулянтом для освітлення зависі з наступним відстоюванням та фільтруванням через пінополістирольне завантаження;

2) отримання літієвого концентрату при хемосорбції з використанням суміші гідроксохлориду алюмінію та вапняного молока;

3) отримання хлориду (або нітрату) літію шляхом реекстракції літію із концентрату з використанням хлоридної (нітратної) кислоти з подальшим упарюванням;

4) синтез у неводних розчинах.

При аерації велика частина Феруму (при pH > 3,5; Eh > 80 мВ) пере-

водиться у форму колоїдних частинок відповідних гідроксосполук, які відповідають ступеню окиснення +3, що швидко збільшуються в розмірах під впливом флокулянту та утворюють тривимірні структури (агрегати, пластівці) гідроксосполук. На поверхні зазначених гідроксосполук адсорбуються розчинні компоненти природних розсолів органічного та неорганічного походження. При розділені суміші шляхом відстоювання і фільтрування здійснюють вилучення Літію, органічних речовин, солей твердості тощо. Глибоке знезалізнення забезпечують за рахунок автокалітичного окиснення двовалентного Феруму в шарі фільтруючого завантаження. Таким чином, процес знезалізнення здійснюють в кислому середовищі. При цьому частинки гідроксосполук (пластівців), які утворилися, виконують роль реагенту, що забезпечує вилучення інших розчинних компонентів органічної та неорганічної природи. Завдяки зазначеному виключається необхідність використання додаткових товарних реагентів – лугів, коагулянтів. Аерація кислих природних розсолів дозволяє зменшити вміст таких розчинних газів: сірководню, вуглекислого газу. В результаті знижується вміст органічних компонентів, загальний солевміст, забезпечуються оптимальні умови для збільшення виходу продукту за рахунок виключення побічних процесів. Перспективним є також використання концентрату для отримання неводного розчину алюмохлориду літію, який може бути використаний для електроосадження металу, а також в органічному синтезі [5].

Принципова технологічна схема попереднього очищення природних розсолів (рис. 2) починається з надходження вихідного розчину у реактор-змішувач. У змішувачі відбувається аерація і змішування розсолу з реагентом для освітлення зависі. Для подальшого розділення завись подається у відстійник, де відбувається її попереднє освітлення. Осад збирається в збірнику осаду, який періодично відводиться на спеціальну обробку. Попередньо освітлена у відстійнику рідина подається на фільтр з пінополістирольним завантаженням. Очищений розсіл надходить для вилучення літію.

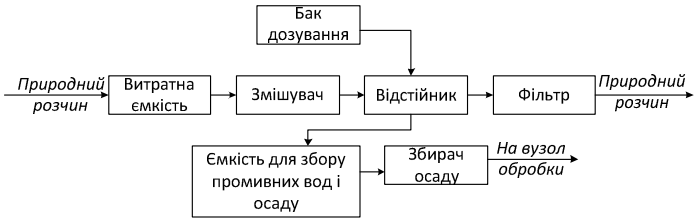

Рис. 2. Технологічна схема попереднього очищення природних розсолів

Для вилучення літію природний розчин після його попереднього

очищення потрапляє в хімічний реактор (змішувач) для обробки алюмінієвмісним реагентом і для підлужування вапняним молоком до *pH=7,7*. Як реагент використовується *«Полвак»* з концентрацією за Al_2O_3 в 5% і за вмістом вапняного молока $Ca(OH)_2$ в 10%. Для розділення отриманої зависі природний розчин подають у відстійник-флотатор і фільтр з пінополістирольним завантаженням. Утворений осад являє собою важкорозчинні алюмінати літію.

Отриманий концентрат може бути перероблений і вилучений у формі товарного продукту з метою одержання солей – хлоридів або нітратів за відомими хімічними технологіями, які включають операції фільтрування, реекстракції, вилуговування, випарювання (рис. 3).

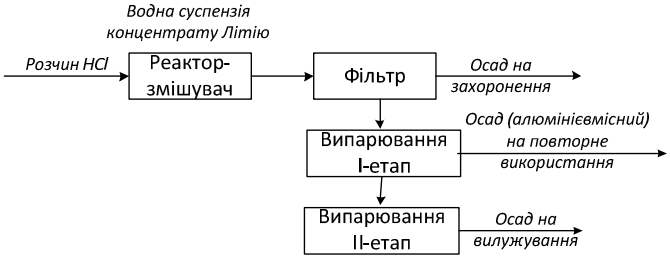

Рис. 3. Технологічна схема отримання концентрату

Водна суспензія подається в реактор-змішувач і обробляється розчином хлоридної (нітратної) кислоти. Отриманий розчин відфільтровують і освітлений розчин надходить на упарювання. При цьому упарювання здійснюють в 2 етапи. На першому етапі розчин випарюється для відокремлення сполук алюмінію. На другому етапі розчин випарюється до отримання сухого осаду. Отриманий осад вивантажують в спеціальний візок і поставляють на ділянку отримання чистого продукту.

Осад, промивні води та дренажні води перекачуються у відстійник - рециркулятор. У ньому відбувається змішування розчину з відповідним реагентом та попереднє освітлювання рідини. Попередньо освітлена у відстійнику рециркулятора рідина відводиться на фільтри для доочищення. Очищена рідина надходить у ємкість для збору чистої води, звідки закачується в свердловину. Зневоднення осаду проводиться на нутч-фільтрі і осад направляється в пересувний контейнер з фільтруючою тканиною, а потім – на захоронення або утилізацію (рис. 4-6).

Провівши потенціометричне титрування геотермальних вод після очищення, встановили значне зменшення вмісту речовин, що утруд-

нюють добування йонів Літію із технічного розчину – солей калію і магнію, а також органічних і ароматичних речовин (рис. 7).

Одночасно встановлений суттєвий вміст Літію і інших йонів металів, про що свідчить повільна зміна значень pH в таких діапазонах: 2-2,5; 9-10; та 11-12. Для добування металічного літію здійснюють процес електролізу отриманого хлориду (з домішками хлориду калію в 30%), літій гідроксиду або у формі неводних розчинів.

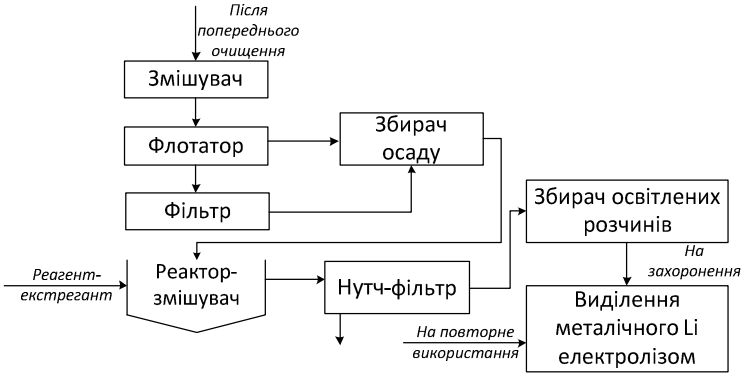

Рис. 4. Схема вилучення літію з природних вод у формі важко розчиннихалюмінатів *Li*

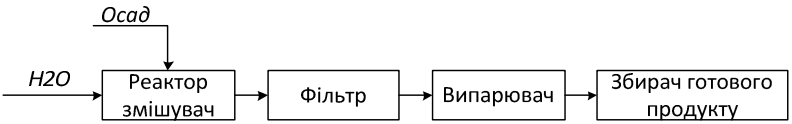

Рис. 5. Принципова технологічна схема одержання готового продукту

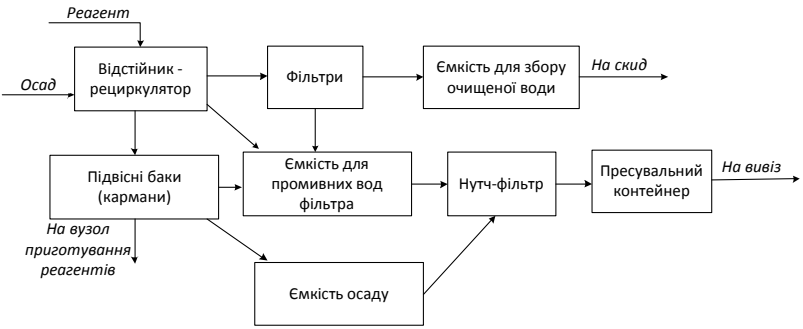

Рис. 6. Технологічна схема зневоднення осаду на нутч-фільтрі

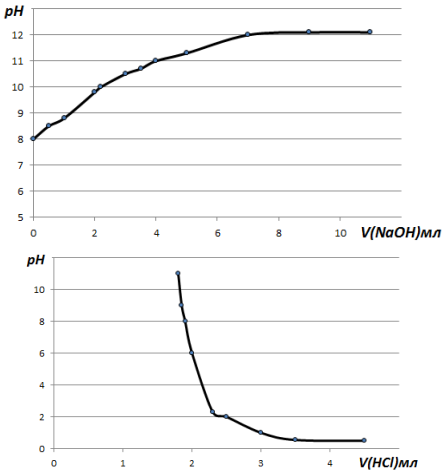

Рис. 7. Криві титрування досліджуваного розчину

Таким чином, авторами розроблена технологія добування літію із природних і технічних аміачних розчинів, яка включає їх попереднє очищення і забезпечує вилучення органічних компонентів (в тому числі нафтенових кислот, нафтопродуктів тощо), солей твердості, зниження загального солевмісту без використання додаткових лужних реагентів. Зазначені технології забезпечують здешевлення процесу, а також високий ефект вилучення літію у металічній чи сольовій формах за рахунок виключення побічних процесів.

1. Плющев В. Е. Хімія і технологія сполук літію, рубідію і цезію / Плющев В. Е., Степін Б. Д. – М.-Л. : Хімія, 1970. – 407 с. **2.** Артемов А. В Метод извлечения лития из растворов / А. В. Артемов, Ю. М. Куштов. – ФЦП. : Интеграция, 1998. – 107 с. **3**. Кнунян И. Л. / Химическая энциклопедия: В 5 т 5. / Кнунян И. Ц. – М., 1985. – 480 с. **4.** Бесков В. С. Общая химическая технология и основы промышленноц экологии / Бесков В. С., Сафронов В.С. – М. : Химия, 1996. – 427 с. **5.** Кнунян И. Л. / Большая Рус. Энцикл / Кнуняк И. Л. – Л. : Химиія, 1998. – 248 с.

Рецензент: д.т.н., професор Маланчук Є. З. (НУВГП)

Yatskov M. V., Candidate of Engineering, Senior Research Fellow, Head of Chemistry and Physics Department, Korchyk N. M., Candidate of Engineering, Associate Professor, (National University of

Water Management and Nature Resources Use, Rivne), **Kyryliuk S. V., Lecturer** (Technical College of the National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne), **Prorok O. A., Senior Student** (National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne)

LITHIUM EXTRACTION FROM NATURAL, INDUSTRIAL AND SEWAGE WATERS

In article adduced main methods, schemes and technological parameters for Lithium and its compounds with Lithium containing water in the form of concentrates by known chemical technology.
***Keywords*: Lithium and its compounds, retrieval, extraction, organic compounds, natural waters, waste water, concentrated.**

Яцков М. В., к.т.н., с.н.с., заведующий кафедрой химии и физики, Корчик Н. М., к.т.н., доцент (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)**, Кирилюк С. В., преподаватель,** (Технический колледж Национального университета водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)**, Пророк О. А., студент** (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИТИЯ С ПРИРОДНЫХ, ПРОМЫШЛЕННЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Приведены основные методики, схемы и технологические параметры для извлечения лития и его соединений с литиесодержащих вод в форме концентратов. Предложена в работе технология, также позволяет получать очищеную от соединений лития воду.
***Ключевые слова*: литий и его соединения, извлечение, экстракция, органические компоненты, природные воды, концентрированные сточные воды.**