

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябцев А.Д. Гидроминеральное сырьё — неисчерпаемый источник лития в XXI веке // Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности (производство, наука, образование): Тез. докл. Междунар. научно-практ. конф. — Томск, 2004. — С. 126.
2. Остроушко Ю.И., Дегтярёва Л.В. Гидроминеральное сырьё неисчерпаемый источник лития. Аналитический обзор ВНИИА-томинформ. — М., 1999. — 64 с.
3. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. — М.: Химия, 1995. — 299 с.
4. Пат. WO 94/25643. МПК<sup>3</sup> C25F 1/16, 1/22; C25F 5/00. Recovery of bromine and Preparation of Hydrobromous Acid from Bromide Solution. Prior Data 30.04.93. Publ Data. 10.11.94. PCT.
5. Пат. 2171862 РФ. МПК<sup>7</sup> C25B 1/24. Способ извлечения брома из бромсодержащих растворов и установка для его осуществления / А.Д. Рябцев, Е.П. Гушина, П.И. Шинкаренко, Н.П. Коцупало, В.И. Титаренко. Заявлен 25.12.1998. Оpubл. 10.08.2001. Бюл. № 22.
6. Рябцев А.Д., Немков Н.М., Серикова Л.А., Коцупало Н.П., Сударев С.В. Получение брома из рассолов Сибирской платформы методом бездиафрагменного электролиза // Химия в интересах устойчивого развития. — 2003. — Вып. 11. — С. 763—769.
7. Справочник химика. — Л.: Химия, 1971.
8. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Серикова Л.А., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Технология совместного получения брома и бромидов лития из бромосодержащих литийсодержащих рассолов // Журнал прикладной химии. — 2003. — Т. 76. — Вып. 12. — С. 1943—1947.
9. Пат. 2205796 РФ. МПК<sup>7</sup> C01D 15/04. Способ получения бромистого лития / Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев, А.Г. Вахромеев, Е.В. Мамылова. Заявлен 15.04.1998. Оpubл. 10.06.2003. Бюл. № 16.
10. Пат. 2157339 РФ. МПК<sup>7</sup> C01D 15/04. Способ получения бромистого лития / А.Д. Рябцев, Л.А. Серикова, Н.П. Коцупало, Л.Т. Менжерес. Заявлен 15.09.1998. Оpubл. 10.10.2000. Бюл. № 28.
11. Рябцев А.Д., Вахромеев А.Г., Коцупало Н.П. Высокоминерализованные рассолы — перспективное сырьё для получения брома и бромпродуктов // Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2003. — № 5. — С. 105—113.
12. Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д. Выбор комплексной технологии для переработки рассолов хлоридного кальциевого типа // Химия в интересах устойчивого развития. — 1999. — Вып. 7. — С. 157—167.
13. Фурман А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества. — М.: Химия, 1976. — 416 с.
14. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Кураков А.А., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Высокоминерализованные рассолы — сырьё для получения магниевых продуктов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2003. — Вып. 11. — С. 539—546.
15. Пат. 2211803 РФ. МПК<sup>7</sup> C01F 5/06. Способ получения оксида магния из природных рассолов / А.Д. Рябцев, А.Г. Вахромеев, Л.Т. Менжерес, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало. Заявлен 26.06.2001. Оpubл. 10.09.2003. Бюл. № 25.
16. Пат. 2051865 РФ. МПК<sup>3</sup> C01F 5/30. Способ получения бишофита / Н.П. Коцупало, В.Д. Белых. Заявлен 20.08.1992. Оpubл. 10.01.1996. Бюл. № 1.
17. Пат. 2157347 РФ. МПК<sup>7</sup> C02F 9/06 (C02F 9/06, 1:469). Способ получения тампонажных рассолов из природных минерализованных вод и установка для его осуществления / А.Д. Рябцев, А.А. Цхай, В.Ф. Маликов, В.И. Титаренко. Заявлен 19.10.1998. Оpubл. 10.10.2000. Бюл. № 28.
18. Горшков В.И., Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. Ионный обмен в противоточных колоннах. — М.: Наука, 1981. — 224 с.

УДК 546.07+546.632.34

## СЕЛЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАССОЛОВ

Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова

ЗАО "ЭКОСТАР-НАУТЕХ". г. Новосибирск

E-mail: kotsu@mail.nsk.ru

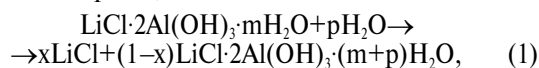
*Разработан одностадийный процесс синтеза сорбента на основе  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , способного селективно извлекать литий из хлоридных рассолов при температуре 20...40 °С.*

До настоящего времени рассолы, встречающиеся на территории азиатского континента (Россия, Китай) не использовались для промышленного получения литиевых соединений. Применительно к рассолам России это объясняется как неблагоприятными климатическими условиями в местах их распространения, не позволяющими естественное гелиоконцентрирование рассолов (как, например, в Чили), так и сложным их составом, обусловленным большим содержанием хлоридов кальция и магния (до 450 г/л). Климатические условия Китая, в отличие от России, позволяют использовать возможность естественного гелиоконцентрирования,

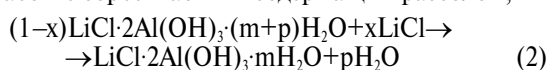
однако очень высокое содержание  $\text{MgCl}_2$  в литиеносных рассолах Китая также не позволяет реализовать на практике это преимущество. Переработка таких рассолов, несмотря на высокое содержание  $\text{LiCl}$  в их составе (2,0...6,0 г/л), невозможна из-за отсутствия эффективной сорбционной технологии с использованием обратимого селективного сорбента. Как известно на сегодняшний день, ни один из селективных сорбентов для извлечения лития из высокоминерализованных хлоридных рассолов с рН 7,0, разработанных и разрабатываемых учёными различных стран мира не вышел на уровень масштабного промышленного использования.

Предлагаемые сорбенты либо имеют дорогостоящую матрицу и недостаточно устойчивы, как, например, сорбенты с ионной памятью на основе  $MnO_2$ , либо проявляют высокую обменную емкость только в щелочной среде [1–3].

С нашей точки зрения наиболее перспективными сорбентами в настоящее время являются соединения на основе гидроксида алюминия, как универсального поглотителя лития. Впервые возможность использования сорбента состава  $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot mH_2O$  при включении его в поры макропористой ионообменной смолы для извлечения лития из рассолов была показана в американских патентах еще в 70-х годах прошлого века. В ИХТТИМС СО АН СССР в конце 80-х годов были созданы научные основы сорбционной технологии при использовании сорбента  $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot mH_2O$  (сокращенно ДГАЛ-С1), синтезированного в неравновесных условиях из  $LiCl$  и дефектных форм гидроксида алюминия [4]. Дефектное состояние гидроксида алюминия было смоделировано путём механической активации кристаллического  $Al(OH)_3$  в аппаратах центробежно-планетарного типа. При его взаимодействии с растворами хлорида лития полученный ДГАЛ-С1 наследует дефектное состояние матрицы и представляет собой интеркаляционное слоистое соединение, сорбционные свойства которого базируются на способности отдавать часть  $LiCl$  (30...40 % от валового состава) при обработке водой и восстанавливать свой первоначальный состав при обработке концентрированными растворами  $LiCl$  или литийсодержащими рассолами с высоким хлоридным фоном. Таким образом, взаимодействие по реакции:



протекающее в водной среде, – это стадия десорбции  $LiCl$ , а обратное взаимодействие, протекающее при обработке сорбента литийсодержащим рассолом,

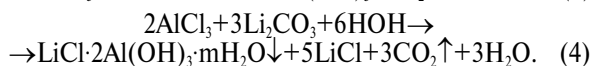
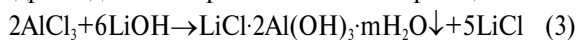


– это стадия сорбции  $LiCl$ .

Отличительной чертой предлагаемого сорбента является его селективность, так как место лития в этом соединении не может занимать никакой другой элемент.

К настоящему времени ЗАО "Экостар-Наутех", продолживший работы в этом направлении, располагает 4-мя патентами на способы синтеза сорбента из  $LiCl$  и  $Al(OH)_3$ , однако масштабное промышленное его производство затруднено из-за отсутствия надежных высокопроизводительных активаторов планетарного или центробежного действия [5–9]. Прошедший опытно-промышленную проверку один из способов синтеза ДГАЛ-С1, основанный на анодном растворении металлического алюминия в растворе  $LiCl$  [6], является дорогостоящим, так как требует для своего осуществления большого расхода электроэнергии, а также использования дорогостоящего высокочистого металлического алюминия.

С целью исключения вышеперечисленных недостатков нами разработан простой способ синтеза ДГАЛ-С1, не требующий сложного оборудования и больших затрат. Он основан на взаимодействии раствора  $AlCl_3$  с гидроксидом или карбонатом лития по реакциям:



В обоих случаях получается дефектное плохо окристаллизованное соединение с неупорядоченной структурой, о чем свидетельствует уширение основных рефлексов, как видно из дифрактограмм, приведенных на рис. 1. Химический состав полученных соединений отвечает валовой формуле  $LiCl \cdot (2,5-3,0)Al(OH)_3 \cdot (2-4)H_2O$ , что также свидетельствует о неупорядоченности структуры, поскольку полученные образцы монофазны. Следует отметить, что соединение  $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot mH_2O$  стехиометрического состава с упорядоченной кристаллической структурой обладает очень слабыми сорбционными свойствами.

При сливании растворов  $AlCl_3$  и  $LiOH$  реакция (3) протекает практически мгновенно с выделением тепла. Пульпа разогревается до температуры 40...50 °С. Реакция (4), наоборот, требует подвода тепла, так как карбонат лития является малорастворимым соединением (растворимость при 25 °С составляет 1,26 г на 100 г воды) и для завершения реакции необходимо не менее 2–3-х ч. Условия получения ДГАЛ-С1 в зависимости от pH и состава реакционной смеси представлены на рис. 2, из которого следует, что характер обеих кривых идентичен. В результате протекания реакций (3) и (4) образуется чистый концентрированный раствор хлорида лития с концентрацией 100...200 г/л. Процесс можно сделать замкнутым, если образовавшийся раствор  $LiCl$  конвертировать в  $LiOH$  или  $Li_2CO_3$ .

В первом случае это возможно осуществить методом мембранного электролиза, однако при этом в качестве побочных продуктов образуются газообразные хлор и водород, которые требуют утилизации, что усложняет этот процесс [10]. Проще из образовавшегося по реакции (4) раствора  $LiCl$  осадить карбонат лития с помощью соды и вернуть его в голову процесса. Получение ДГАЛ-С1 по реакции (4) является более экономичным с учётом того факта, что  $Li_2CO_3$  гораздо дешевле, чем  $LiOH$ .

В результате утилизации раствора  $LiCl$  путем осаждения из него карбоната лития раствором соды по реакции



2,5 моля  $Li_2CO_3$  из 3-х, затраченных на проведение реакции (4), можно вернуть в голову процесса, существенно повысив тем самым коэффициент полезного использования карбоната лития, в результате чего для получения 1 моля сорбента по реакции (4) потребуется всего 0,5 моля карбоната лития. Способы синтеза сорбента с использованием  $LiOH$  и  $Li_2CO_3$  запатентованы [11, 12].

Проведением реакции (3) в укрупненном масштабе получено ~30 кг сухого порошка сорбента. Состав сорбента отвечал формуле  $\text{LiCl} \cdot 2,6\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и содержал, % мас.: структурно-связанный  $\text{LiCl}$  – 12,8;  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – 61,5;  $\text{H}_2\text{O}$  – 21,7. Содержание "свободного"  $\text{LiCl}$ , оставшегося в составе осадка от неотмытого маточника, составляло ~4 % мас. С использованием поливинилхлоридной смолы в качестве связующего материала и метилхлорида в качестве растворителя смолы был получен гранулированный сорбент размером 1...2 мм. Количество ДГАЛ-С1 в гранулах составляло ~92 % [9].

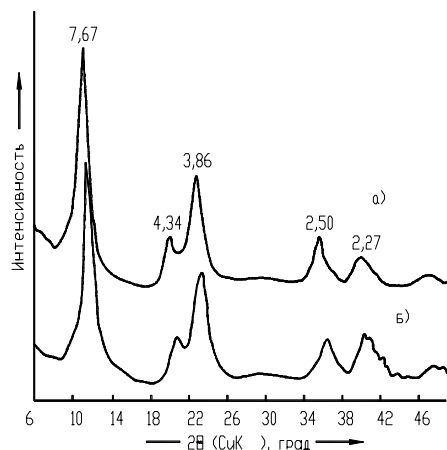


Рис. 1. Дифрактограммы ДГАЛ-С1, полученных: а) по реакции (3) и б) реакции (4)

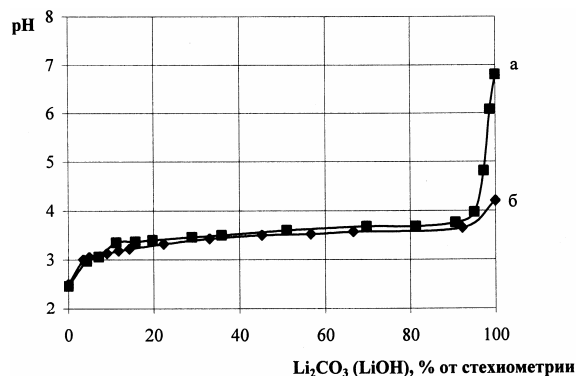


Рис. 2. Зависимость pH пульпы от количества твёрдого: а)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  или б)  $\text{LiOH}$ , введённых в 0,5 М раствор  $\text{AlCl}_3$  при комнатной температуре

На рис. 3 представлены кинетические кривые десорбции лития водой с сорбента при 50 °С и последующей сорбции лития при комнатной температуре из рассола с общей минерализацией 450 г/л и содержанием  $\text{LiCl}$ , равным 2 г/л. Как видно из рис. 3, ёмкость сорбента в значительной степени зависит от времени контакта сорбента с рассолом и для достижения полной обменной ёмкости сорбента, которая составляет ~7 мг лития на грамм сорбента, необходим суточный контакт рассола с сорбентом. То есть насыщение сорбента литием – это достаточно медленный процесс, который лимитируется внутридиффузионным торможением при диффузии ионов лития вглубь гранул. Однако ёмкость сорбента является функцией не только вре-

мени контакта сорбента с рассолом, но и содержания лития в последнем. На рис. 4 представлена зависимость обменной ёмкости сорбента от концентрации  $\text{LiCl}$  в рассоле при времени сорбции 3 ч. Видно, что чем выше концентрация  $\text{LiCl}$  в рассоле, тем выше обменная ёмкость сорбента и при содержании в рассоле около 6 г/л  $\text{LiCl}$  она может составить около 50 % полной обменной ёмкости.

С использованием указанного сорбента проведены два этапа испытаний на установке промышленного типа по селективному извлечению лития из природных хлоридных рассолов Цин Хай КНР с получением в качестве конечного продукта карбоната лития. Испытания проведены на колонках диаметром 150 мм и высотой 1500 мм со стационарным слоем сорбента. В процессе двух этапов испытаний переработано около 6 м<sup>3</sup> рассола следующего состава, г/л:  $\text{LiCl}$  – 5,75;  $\text{NaCl}$  – 23,1;  $\text{KCl}$  – 19,1;  $\text{MgCl}_2$  – 349,2;  $\text{CaCl}_2$  – 2,24;  $\text{SO}_4^{2-}$  – 2,30;  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  – 1,20; сумма солей 402,9 г/л. Показатель  $R$ , равный отношению концентраций магния к литию, составляет 93 (содержание  $\text{CaCl}_2$  в рассоле невелико и практически не влияет на величину  $R$ ). Результаты испытаний показали, что средняя величина динамической обменной ёмкости сорбента за 3 ч сорбции составила 3,6 г/кг (или 2,7 кг на 1 м<sup>3</sup> сорбента), что соответствует ~51 % от величины равновесной статической ёмкости сорбента.

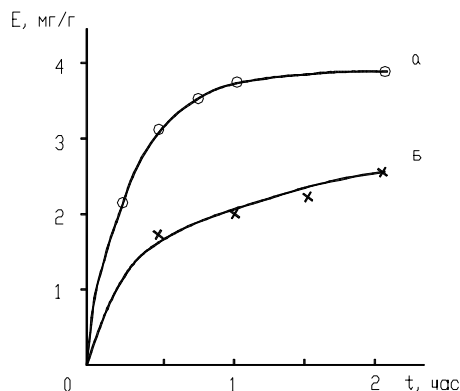


Рис. 3. Кинетические кривые: а) десорбции лития водой ( $X: T=10$ ,  $t=50$  °С) и б) сорбции лития из рассола ( $\text{LiCl}=2$  г/л,  $\Sigma$  солей – 450 г/л,  $t=25$  °С)

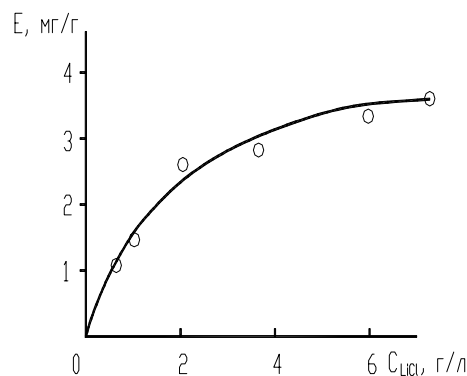


Рис. 4. Зависимость обменной ёмкости сорбента от концентрации  $\text{LiCl}$  в рассоле. Время сорбции 3 часа.  $t=25$  °С,  $\Sigma$  солей – 450 г/л

В условиях ведения процесса, направленных на насыщение сорбента, степень извлечения лития из рассола стабильно составляла 80 %. Однако, как показали испытания, она может быть повышена либо за счет уменьшения количества обрабатываемого рассола, либо за счет увеличения числа ступеней контакта сорбента с рассолом. На стадии десорбции лития с сорбента получено ~ 4,5 м<sup>3</sup> элюатов, в которых концентрация LiCl составила 4,5...6,0 г/л, а суммарное содержание солей 8,4...15,5 г/л.

В таблице приведены содержания и соотношения количеств лития и магния в исходном рассоле и элюатах до и после их очистки от магния с использованием оборотного карбоната лития.

**Таблица.** Содержание хлоридов лития и магния в рассоле и элюатах после десорбции LiCl с сорбента

| Наименование растворов                 | I этап (2002 г) |                   |                                 |                | II этап (2004 г) |                   |                                 |                |
|----------------------------------------|-----------------|-------------------|---------------------------------|----------------|------------------|-------------------|---------------------------------|----------------|
|                                        | LiCl            | MgCl <sub>2</sub> | $R=C_{\text{Mg}}/C_{\text{Li}}$ | $\Sigma$ солей | LiCl             | MgCl <sub>2</sub> | $R=C_{\text{Mg}}/C_{\text{Li}}$ | $\Sigma$ солей |
| Исходный рассол                        | 5,75            | 349,2             | 93                              | 403            | 5,75             | 349,2             | 93                              | 403            |
| Элюат после десорбции лития с сорбента | 6,0             | 9,0               | 2,3                             | 15,5           | 4,5              | 3,8               | 1,3                             | 8,4            |
| Элюат после очистки от магния          | 14,0            | 0,25              | 0,02                            | 14,25          | 7,6              | 0,20              | 0,04                            | 7,8            |

Из таблицы следует, что составы элюатов, как на первом так и на втором этапе испытаний стабильно воспроизводятся. Специальными приёмами на втором этапе удалось существенно снизить относительное содержание MgCl<sub>2</sub> в составе элюатов, тем самым снизить показатель  $R$  с 2,3 до 1,3 и ниже. В свою очередь это позволило сократить расход оборотного карбоната лития, используемого для осаждения магния. Дочистку полученных элюатов от магния, щелочноземельных элементов и сульфат-ионов осуществляли с помощью известных приемов, уже нашедших применение в промышленной практике очистки хлоридных растворов. Попутным продуктом, который получается при химической очистке элюатов от магния и кальция, является основной карбонат магния, содержащий ~30 % мас. Mg и 1,5 % мас. Са, который после прокаливания может быть использован в строительной индустрии для нужд региона [13].

Очищенный элюат далее концентрировали до содержания ~ 150 г/л LiCl и из него осаждали карбонат лития путём добавления раствора соды при температуре ~ 90 °С. Отфильтрованный, промытый

и высушенный Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> содержал 99,6 % основного вещества. Получение более чистого карбоната лития возможно путём дальнейшей его очистки через электрохимическую конверсию с получением моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты [14] и последующей его карбонизации.

### Заключение

Таким образом, использование селективного к ионам лития сорбента, разработанного ЗАО "Экостар-Наутех", позволяет не только сбросить макрооснову рассола, но и повысить содержание LiCl в очищенных элюатах по сравнению с его содержанием в рассоле. Сорбент по селективной ёмкости при извлечении лития из высокоминерализованных рассолов с pH=4...6 не уступает известным сорбентам на основе оксида марганца, пригодным для извлечения лития только из морской воды, а также выигрывает в сроке службы, простоте синтеза и стоимости производства. В отличие от последних он более устойчив и не требует использования минеральных кислот для элюирования лития на стадии десорбции.

Новые одностадийные химические способы синтеза ДГАЛ-Cl с использованием LiOH и Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> позволяют реализовать эти процессы в промышленном масштабе с минимальными капитальными затратами и эксплуатационными расходами и организовать процесс промышленного производства ДГАЛ-Cl в безотходном варианте.

При реализации сорбционной технологии в промышленном масштабе элюаты после карбонатной очистки могут концентрироваться в естественных испарительных бассейнах, что вполне приемлемо для климатических условий Китая, где распространены рассолы, опробованные на демонстрационной сорбционной установке, сконструированной и изготовленной в ЗАО "Экостар-Наутех".

### Принятые сокращения:

ИХТТИМС СО АН СССР – Институт химии твёрдого тела и переработки минерального сырья Сибирского отделения Академии Наук СССР (в настоящее время Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии Наук);

ДГАЛ-Cl – хлорсодержащая разновидность двойного гидроксида алюминия и лития;

Ж:Т – отношение жидкой фазы к твёрдой.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольхин В.В., Пономарёв Е.И., Золотавин В.А. Влияние способа гранулирования на сорбционные свойства гидратированных оксидов металлов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1965. – Т. 1. – № 9. – С. 1573–1578.
2. Вольхин В.В., Леонтьева Г.В., Онорин С.А. Ионоселективные катиониты для селективной сорбции лития // В кн.: Химия и технология неорганических сорбентов. – Пермь: Политехнический институт, 1980. – С. 67–71.
3. Мясоедов Б.Ф., Сенявин М.М., Хамизов Р.Х., Руденко Б.А. Перспективные направления по созданию техники и технологии для переработки минерального и техногенного сырья // Тр. Всес. научно-техн. конф. памяти чл.-кор. В.И. Ревнивцева / Всес. научно-исслед. и проектн. ин-т механ. обраб. полезн. ископ. Механобр. – СПб., 1991. – С. 218–231.
4. Коцупало Н.П. Перспективы получения соединений лития из природных рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Вып. 9. – С. 243–253.

5. Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В., Рябцев А.Д. Способы получения сорбента  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  для извлечения лития из рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. — 1999. — Вып. 7. — С. 249–259.
6. Пат. 2028385 РФ. МПК<sup>7</sup> B01J 20/20, C01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов. / Н.П. Коцупало, Л.Л. Ситникова, Л.Т. Менжерес. Заявл. 25.05.92. Опубл. 09.02.95. Бюл. № 4.
7. Пат. 2089500 РФ. МПК<sup>6</sup> C01F 7/04, C01D 15/00. Способ получения кристаллического алюмината / Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало. Заявл. 08.12.94. Опубл. 10.09.97. Бюл. № 25.
8. Пат. 2113405 РФ. МПК<sup>6</sup> C01F 7/04, C01D 15/00. Способ получения алюмината лития / Н.П. Коцупало, Л.Т. Менжерес, В.И. Титаренко, А.Д. Рябцев. Заявл. 09.07.97. Опубл. 10.10.2000. Бюл. № 28.
9. Пат. 2050184 РФ. МПК<sup>6</sup> C01J 20/20, 20/30. Способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из рассолов / Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало, Л.Б. Орлова. Заявл. 11.02.93. Опубл. 20.12.95. Бюл. № 35.
10. Рябцев А.Д., Кишкань Л.Н., Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т. Получение хлорида и гидроксида лития из природных рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2001. — Вып. 9. — С. 61–69.
11. Пат. 2223142 РФ. МПК<sup>7</sup> B01J 20/20, C01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов / Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало. Заявл. 21.11.2001. Опубл. 10.02.2004. Бюл. № 4.
12. Полож. решение по заявке 2002133821 РФ. МПК<sup>7</sup> B01J 20/20, C01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов / Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало. Заявл. 05.12.2002.
13. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Кураков А.А., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Высокоминерализованные рассолы — сырьё для получения магниевых продуктов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2003. — Вып. 11. — С. 539–546.
14. Пат. 2196735 РФ. МКИ<sup>7</sup> C01D 15/02, C25B 1/16, C01D 1/40. Способ получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих карбонат лития / А.Д. Рябцев, Н.М. Немков, Л.А. Серикова, В.И. Титаренко, С.В. Сударев. Заявлен 26.07.2001. Опубл. 20.01.2003. Бюл. № 2.

УДК 546.623.34

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО МОНОГИДРАТА ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ ИЗ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Н.М. Немков, А.Д. Рябцев, В.В. Мухин

ЗАО "ЭКОСТАР-НАУТЕХ". г. Новосибирск

E-mail: kotsu@mail.nsk.ru

*Предлагается технология получения моногидрата гидроксида лития из технического карбоната лития и литийсодержащих отходов различных производств.*

В настоящее время единственным сырьевым источником для получения соединений лития в России является карбонат лития, импортируемый из Чили. Отечественная промышленность базируется на использовании чилийского карбоната в силу его низкой стоимости, что обеспечивает рентабельность производства литиевых продуктов.

Однако для получения дешевого карбоната лития можно использовать и отечественное гидроминеральное сырьё в виде литиеносных рассолов Сибирской платформы [1], запасы которого практически неисчерпаемы. Другим важным сырьём для получения литиевых продуктов являются литийсодержащие отходы различных производств, потребляющих первичную литиевую продукцию, в основном хлорид и гидроксид лития, и имеющие безвозвратные потери литийсодержащих отходов.

В табл. 1 приводится распределение лития по видам отходов [2]. Из таблицы следует, что твёрдые отходы различных производств представляют собой хлорид лития или смесь хлорида лития и оксида (последний активно взаимодействует с  $\text{CO}_2$  из воздуха, превращаясь в карбонат лития) или метал-

лического Li, карбоната и хлорида лития. В последние годы значительно вырос объём твёрдых литийсодержащих отходов, например, литиевые химические источники тока (ЛИХИТ).

**Таблица 1.** Оценка распределения лития по видам отходов по данным [2]

| Область использования                                    | Количество, % отн. | Вид                                                           |
|----------------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------|
| Производство химволокна                                  | 80...90            | Твёрдые ( $\text{LiCl}$ )                                     |
| Органический синтез                                      | 50...60            | Жидкие ( $\text{LiCl}$ )                                      |
| Производство синтетического каучука и эластопластов      | 50...60            | Жидкие ( $\text{LiCl}$ )                                      |
| Получение Al-Li сплавов                                  | 10...15            | Шлаки и флюсы ( $\text{LiCl}$ , $\text{Li}_2\text{O}$ )       |
| Производство литиевых химических источников тока (ЛИХИТ) | 20...25            | Металлический литий, $\text{LiCl}$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$ |
| Металлотермическое получение редкоземельных металлов     | 90...95            | Шлаки ( $\text{LiCl}$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )            |

Утилизация лития из ЛИХИТ может осуществляться путём механического их измельчения с последующей кислотной обработкой. Для этих це-