На правах рукописи

Рябцев Александр Дмитриевич

ПЕРЕРАБОТКА ЛИТИЕНОСНОГО ПОЛИКОМПОНЕНТНОГО ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ЕГО ОБОГАЩЕНИЯ ПО ЛИТИЮ

Специальность 05.17.02. –Технология редких рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

Томск – 2011

Работа выполнена в ЗАО «Экостар-Наутех» и
НФ ОАО «ГСПИ»-Новосибирский «ВНИПИЭТ»

Научный консультант	доктор технических наук Коцупало Наталья Павловна.
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор Юсупов Талгат Сунгатуллович.
	доктор химических наук, профессор Данилов Вячеслав Петрович.
	доктор технических наук, профессор Гузеева Татьяна Ивановна.

Ведущая организация – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Зашита состоится «_____» _____ в «____» часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ДС 212.025.03 при ФГБОУВПО Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУВПО Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «_____» _____2011 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций
Доктор химических наук, профессор Жерин И.И.

Актуальность проблемы

За последние сорок лет мировой уровень потребления литиевой продукции увеличился более чем в 2,5 за счёт появления новых бурно развивающихся отраслей (фармацевтики, производства синтетических каучуков, термоэластопластов, высокочистых литиевых солей, различных химических источников тока). Современное мировое производство литиевой продукции, в целом, отличается высокой стабильностью и имеет неплохую перспективу развития, поскольку открытие и разработка богатейших месторождений литиеносного гидроминерального сырья (ЛГМС) в Южной Америке произвели коренной переворот на рынке литиевой продукции за счет резкого снижения себестоимости переработки данного вида сырья в товарные литиевые соли, вообще, и в карбонат лития, в частности.

Производители литиевой продукции из твёрдоминерального сырья, в т.ч. российские, не выдержали конкуренции, многие производства оказались нерентабельными и были либо остановлены, либо существенно перестроены с учетом появления новых сырьевых источников. Лидерами производства литиевых продуктов из литиеносного гидроминерального сырья признаны компании «Cuprus Foot Minerals» (США), «FMC» (США), «Minsal SA» (Чили) и «SQM» (Чили), которые используют в качестве сырьевого источника ставшие уже традиционным видом ЛГМС рассолы хлоридного натриевого типа саларов пустыни Атакама. Неисчерпаемые запасы ЛГМС с повышенным содержанием лития имеются и на Евроазиатском континенте в виде озерных рассолов хлоридного магниевого типа в провинции Цинхай (Китай) и глубинных рассолов хлоридного кальциевого типа в Иркутской области, Красноярском крае и Республике Саха (Россия). Однако ввиду высокого содержания кальция и магния, ЛГМС данных типов является нетрадиционным. Попытки переработки нетрадиционного ЛГМС в литиевые продукты реагентными методами, неоднократно предпринимаемые российскими и китайскими специалистами, до настоящего времени не привели к положительным результатам.

По мнению автора, решить проблему вовлечения в мировое литиевое производство новых нетрадиционных литиеносных гидроминеральных источников сырья в виде поликомпонентных рассолов хлоридного кальциевого и хлоридного магниевого типа и минерализованных вод Западной Сибири возможно только путем поиска новых решений, обеспечивающих возможность осуществления их безреагентного обогащения по литию с получением первичных литиевых концентратов, пригодных для переработки в конкурентоспособные литиевые продукты. На этой основе возможно создание безотходных технологий комплексной переработки поликомпонентных литиеносных рассолов любых типов, предусматривающих производство из них наряду с соединениями лития других востребованных на рынке товарных продуктов. При этом успешное решение проблемы безреагентного обогащения ЛГМС позволяет впервые обеспечить освоение и переработку в конкурентоспособные товарные литиевые продукты новых нетрадиционных литиеносных гидроминеральных сырьевых источников.

Все вышеизложенное предопределило выполнение данной диссертационной работы. Работа выполнялась на основании решения научно-технического совета № 7 «Сырьевая база и горно-технологические вопросы» Минатома РФ по вопросу «О проекте опытно-промышленного производства солей лития, брома и другой продукции из рассолов Знаменского месторождения гидроминерального сырья» от 01.10.98 в рамках: хоздоговоров с предприятиями «Якуталмаз (ныне ОАО «АЛРОСА»), ОАО

«НЗХК», НГДУ «Белозернефть», АО «Черногорнефть», НПВФ «Брайнсиб», ООО «СПЕКТРУМ», ЗАО «Техрас»; международных контрактов и соглашений с иностранными фирмами Qinqhai Tienchi Rare Element Technology Development Co., LTD (Китай) и Eurosina Technology Consulting Proiect Development GmbH (Германия); междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН «Технологии переработки нетрадиционных источников литиевого сырья («Литий России»); реализации инициативных планов ЗАО «Экостар-Наутех».

Цели и задачи работы

Целью работы является освоение и развитие сырьевой базы лития за счет вовлечения в мировое литиевое производство новых нетрадиционных литиеносных гидроминеральных сырьевых источников в виде высокоминерализованных природных рассолов хлоридного кальциевого и хлоридного магниевого типов и минерализованных вод Западной Сибири путем разработки технологий их комплексной и безотходной переработки, основанных на безреагентном обогащении ЛГМС по литию.

Поставленная цель достигается решением следующих основных задач: 1) обоснованием целесообразности расширения сырьевой базы лития за счет использования новых нетрадиционных источников ЛГМС путём их безреагентного обогащения на селективном сорбенте – хлорсодержащей разновидности двойного гидроксида алюминия, лития (ДГАЛ-Cl); 2) апробацией различных способов получения гранулированного сорбента ДГАЛ-Cl, разработкой технологии его производства и укрупненной её проверки; 3) разработкой технологии процесса безреагентного сорбционного обогащения целевого нетрадиционного ЛГМС с получением первичного литиевого концентрата; 4) переработкой получаемого безреагентным сорбционным обогащением ЛГМС первичного литиевого концентрата в товарные литиевые продукты с опробованием на пилотных и опытно-промышленной установках; 5) получением из ЛГМС литиевых продуктов, пригодных для применения в качестве сырья, в производстве металлического лития и его особо чистых солей; 6) получением попутной товарной продукции из целевого нетрадиционного ЛГМС хлоридного кальциевого типа; 7) попутным извлечением лития и других ценных компонентов из нецелевого ЛГМС; 8) разработкой концепций комплексной переработки различного типа ЛГМС, основанных на его сорбционном обогащении по литию.

Научная новизна

Впервые выполнен комплекс работ по освоению нетрадиционных источников литиеносного гидроминерального сырья различных типов, в рамках которого предложена новая классификация мировых запасов ЛГМС по уровню содержания лития и его способности безреагентно концентрироваться по литию, разработано химическое описание процесса безреагентного обогащения ЛГМС на гранулированном сорбенте ДГАЛ-Cl, экспериментально исследованы основные технологические операции процесса обогащения, определены рабочие сорбционно-десорбционные характеристики гранулированного сорбента ДГАЛ-Cl, установлены зависимости гидродинамического сопротивления слоя от скорости фильтрации и размера гранул.

Применительно к процессу получения порошка $[LiAl_2(OH)_6]\cdot Cl\cdot mH_2O$, составляющего основу гранулированного сорбента ДГАЛ-Cl, впервые изучено взаимодействие в системах $LiOH – AlCl_3 – H_2O$ и $Li_2CO_3 - AlCl_3 - H_2O$, установлены механизмы фазообразования и определены оптимальные условия получения одностадийным химическим синтезом порошка $[LiAl_2(OH)_6]\cdot Cl\cdot mH_2O$. Разработана технология грану-

лирования порошка с использованием поливинилхлорида (ПВХ) в качестве связующего и метиленхлорида в качестве растворителя, включающая передел рекуперации МХ, основанный на результатах экспериментальных исследований процессов абсорбции паров МХ из газа – носителя маслом ХФ 22-16 и регенерации отработанного абсорбента термической десорбцией с одновременной конденсацией отводимых паров МХ.

Разработаны физико-химические основы процессов получения комплексной литийфторсодержащей добавки (КЛФД) для модификации электролита в производстве алюминия ($LiF+MgF_2+CaF_2$), и солей лития LiF, Li_2CO_3, LiCl из первичного литиевого концентрата, выделенного из нетрадиционного ЛГМС методом сорбционного обогащения .

Для получения Li_2CO_3 не содержащего натрий впервые исследовано взаимодействие в системе $LiCl – NH_4HCO_3 - H_2O$ и определены оптимальные условия процесса осаждения карбоната лития из хлоридных растворов углеаммонийной солью.

Предложены химические схемы получения моногидрата гидроксида лития марки ЛГО-1 через электромембранную конверсию в LiOH производимых из нетрадиционного ЛГМС солей LiCl и Li_2CO_3 и экспериментально исследованы составляющие их основу процессы: электрохимической конверсии растворов солей в раствор LiOH на ионообменных мембранах МК-40 и МФ-4СК-100, концентрирования конверсионного щелочного раствора, кристаллизации из него $LiOH\cdot H_2O$, отмывки кристаллов от маточного раствора и утилизации лития из маточных растворов кристаллизации и промывных вод.

Применительно к утилизации анодного хлора впервые изучено взаимодействие в системах: $Cl_2 - (NH_2)_2CO - H_2O$ и $Cl_2 - (NH_2)_2CO - Li_2CO_3 - H_2O$ и установлены оптимальные параметры процесса абсорбции хлора водной пульпой карбоната лития в присутствии карбамида.

Экспериментально изучены процессы получения из ЛГМС хлоридного кальциевого типа гидратированных хлоридов кальция ($CaCl_2\cdot 6H_2O$ и $CaCl_2\cdot 3H_2O$), гидратированного хлорида магния ($MgCl_2\cdot 6\ H_2O$) и оксида магния (MgO).

С целью получения жидкого брома из ЛГМС хлоридного кальциевого типа методом паровой десорбции впервые экспериментально исследованы процессы окисления бромид-ионов до элементного брома прямым хлорированием рассола и анодным электрохимическим окислением в электролизерах.

Разработана химическая схема получения LiBr из ЛГМС хлориднокальциевого типа и экспериментально исследованы в динамических условиях положенные в ее основу процессы: сорбции лития из очищенного от примесей первичного литиевого концентрата на катионите КУ-2-8чс в H^+- форме, десорбции лития из насыщенного катионита раствором бромистоводородной кислотой, синтеза бромистоводородной кислоты путем гидролиза брома в присутствии гидразина.

Экспериментально исследованы процессы электродиализного концентрирования нецелевого ЛГМС в виде сеноманской и подтоварной минерализованных вод применительно к получению тяжелых тампонажных рассолов для ремонта нефтяных скважин, установлены оптимальные условия и параметры, разработаны технологии попутного извлечения из тяжёлых рассолов лития, йода, брома и стронция перед использованием рассолов по прямому назначению.

Разработаны концепции комплексной переработки поликомпонетного ЛГМС различных типов, основанные на использовании технологии безреагентного обогащения по литию.

Практическая значимость работы

Разработана технология и аппаратурное оформление процесса безреагентного обогащения по литию ЛГМС любых типов на гранулированном сорбенте ДГАЛ-Cl, что позволяет не только вовлечь в мировое литиевое производство новые нетрадиционные виды литиеносных гидроминеральных сырьевых источников России и Китая и тем самым существенно укрепить сырьевую базу лития, но и значительно улучшить экологические и технико-экономические показатели производств, использующих традиционное ЛГМС Южной Америки.

Полученные результаты использованы при разработке технологических регламентов и исходных данных, по которым ЗАО «Экостар-Наутех» и ФГУП НГПИИ «ВНИПИЭТ» были выполнены рабочий проект (инв. № 87337 ПФ и инв. № 87338 ПФ) опытно промышленной установки извлечения лития из природных рассолов Знаменского месторождения Иркутской области годовой производительностью 800 т в пересчете на $LiOH \cdot H_2O$ для ОАО «НЗХК», бизнес-план и технический проект пилотного предприятия по производству из литиеносного гидроминерального сырья хлоридного магниевого типа провинции Цинхай (Китай) карбоната лития годовой производительностью до 900 т для китайской компании Qinghi Tienchi Rare Element Technology, технико-экономическое обоснование строительства на промплощадке АО «Черногорнефть» производственных комплексов, включающих типовые станции получения тампонажных рассолов производительностью 480 $м^3$/ч из минерализованных вод Западной Сибири и предприятия по попутному извлечению из тампонажных рассолов лития, йода, брома и стронциевого концентрата. Результаты диссертационной работы легли в основу экономического обоснования целесообразности строительства производств по комплексной переработке в различные товарные продукты поликомпонентного ЛГМС хлоридного кальциевого типа Ковыктинского месторождения Иркутской области, выполненного Институтом экономики и организации промышленного производства СО РАН совместно с ЗАО «Экостар-Наутех».

Полученные при выполнении диссертационной работы результаты были использованы ЗАО « Экостар-Наутех» пр разработке технологического регламента на получение из ЛГМС Знаменского месторождения Иркутской области гидратированного хлорида кальция, промышленное производство которого осуществлено ЗАО «Техрас» (г. Иркутск).

Кроме того, выполненные исследования, результаты которых изложены в главах 6,7, послужили основой разработок типовых электрохимических модулей для получения хлорсодержащих окислителей производительностью 0,5-4,0 кг/ч по активному хлору (ТУ 3614-004-23599583-06, гигиенический сертификат № 54 НС.01.361. Т.008248.06) и типовых установок для получения воды питьевого качества из некондиционных артезианских и поверхностных солоноватых вод ДИАЛ-3 и ДИАЛ-5, в настоящее время выпускаемых ЗАО «Экостар-Наутех».

Положения выносимые на защиту:

1. Классификация литиеносного гидроминерального сырья (ЛГМС); обоснование целесообразности расширения сырьевой базы для получения лития и его соединений за счёт вовлечения в мировое производство нетрадиционных сырьевых источ-

ников ЛГМС, а именно рассолов хлоридного кальциевого и хлоридного магниевого типов, путем их безреагентного сорбционного обогащения на селективном неорганическом сорбенте – хлорсодержащей разновидности двойного гидроксида алюминия, лития дефектной структуры − $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}mH_2O$ (ДГАЛ-Cl).

2. Закономерность образования при взаимодействии водорастворимых солей алюминия с гидроксидом лития твёрдой фазы двойного гидроксида алюминия и лития, отвечающей общей формуле $[LiAl_2(OH)_6]_z^{+1}{\cdot}X^{-z}{\cdot}mH_2O$ (X – анион типа Cl^{-1}, SO_4^{-2}, NO_3^{-1} и т.п.; Z - валентность аниона), физико-химические основы одностадийного синтеза порошка ДГАЛ-Cl путем прямого взаимодействия хлорида алюминия с гидроксидом или карбонатом лития, закономерности и механизмы образования фазы $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}mH_2O$, способы получения и технологии производства порошка ДГАЛ-Cl и гранулированного сорбента на его основе с рекуперацией метиленхлорида, используемого при его гранулировании в качестве растворителя.

3. Химическое описание процессов безреагентного обогащения ЛГМС по литию, равновесные и рабочие сорбционно-десорбционные показатели гранулированного сорбента ДГАЛ-Cl в динамических условиях ; технологическая схема процесса безреагентного сорбционного обогащения с получением первичного литиевого концентрата; аппаратурное оформление технологии обогащения в виде сорбционно-десорбционных обогатительных комплексов (СДОК).

4. Физико-химические основы процессов получения из первичных литиевых концентратов солей лития (карбоната,фторида,хлорида) и литийфторсодержащих добавок ($LiF+CaF_2$,+MgF_2) для алюминиевой промышленности; способы получения и технологические схемы производства солей и добавок; результаты исследования равновесных и кинетических характеристик взаимодействия, протекающего в системе LiCl-углеаммонийная соль-H_2O; способ получения из первичного литиевого концентрата карбоната лития не содержащего натрий и технология его производства.

5. Химические схемы получения $LiOH{\cdot}H_2O$ марки ЛГО-1 из первичного литиевого концентрата и карбоната лития путем конверсии раствора хлорида лития и раствора сульфата лития, воспроизводимого нейтрализацией Li_2CO_3 анолитом, в раствор гидроксида лития мембранным электролизом на мембранах МК-40 и МФ-4СК-100; результаты экспериментальных исследований по оптимизации параметров технологических операций, составляющих основу этих схем; результаты исследований взаимодействий в системах Cl_2-$(NH_2)_2CO$- H_2O, Cl_2-$(NH_2)_2CO$- Li_2CO_3-H_2O и Cl_2 - бромидсодержащий рассол; способы утилизации анодного хлора абсорбцией с использованием в качестве абсорбента пульпы карбоната лития в присутствии карбамида или бромсодержащего рассола; безотходные технологические схемы производства моногидрата гидроксида лития марки ЛГО-1.

6. Теоретические основы технологии получения из ЛГМС хлоридно-кальциевого типа элементного брома и бромпродуктов, солей кальция и соединений магния, подтвержденные результатами экспериментальных исследований; способ получения брома марки «Б» разработанный по результатам исследования процесса электрохимического окисления Br^- в Br_2; способ и технология получения бромида лития из первичного литиевого концентрата и элементного брома; способ получения гидратированного хлорида кальция, основанный на охлаждении исходного рассола; способ получения магнезии, основанный на известково-карбонатном осаждении маг-

ния в виде основного карбоната $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ с последующим его прокаливанием.

7. Получение из нецелевого ЛГМС, на примере электродиализного концентрирования – опреснения минерализованных вод Западной Сибири, тяжелых рассолов, используемых для ремонта нефтеных скважин, с попутным извлечением из них лития, брома, йода и стронция перед применением по прямому назначению; физико-химические основы процессов, составляющих технологию получения тяжелых рассолов из нецелевого ЛГМС; разработанные по результатам экспериментальных исследований технологические схемы попутного производства товарных литиевых продуктов, брома, йода.

8. Концепции комплексной переработки различных типов ЛГМС на основе разработанной технологии сорбционного обогащения: нетрадиционного целевого ЛГМС хлоридного кальциевого типа Восточной Сибири (Россия); нетрадиционного целевого ЛГМС хлоридного магниевого типа провинции Цинхай (Китай); традиционного целевого ЛГМС хлоридно-сульфатного натриевого типа Южной Америки (Чили, Аргентина, Боливия); нецелевого ЛГМС хлоридного натриевого типа на примере минерализованных вод Западной Сибири.(Россия).

Апробация работы

Результаты работы докладывались на 2-ой Международной конференции по механохимии и механохимической активации (Новосибирск, 1997); на научно-техническом совете № 7 «Сырьевая база и горно-технические вопросы» Минатома РФ (Москва, 1998); на отраслевых конференциях по научному сотрудничеству ОАО «НЗХК» с научными учреждениями (Новосибирск, 1996-1999); на Международных конференциях по мембранной электрохимии (Туапсе, 1996,1999); Международной конференции по стратегии опреснения воды в странах Южного побережья Средиземного моря (Тунис, Джерба, 2000); на 7-ом Международном Фрумкинском симпозиуме «Фундаментальная электрохимия и электрохимические технологии (Москва, 2000); на Международной конференции «Металлургия легких металлов на рубеже веков. Современное состояние и стратегия развития» (Санкт-Петербург, 2001); на 6-ом Международном семинаре «Строительные и отделочные материалы. Стандарты XXI столетия (Новосибирск, 2001); на Международной конференции «Мембраны в производстве питьевой и технической вод» (Германия, Мюльхейм на Руре, 2002); на семинаре РАН –ООО «Русский алюминий», «Новые электродные материалы для электродной промышленности (Новосибирск, 2002); на научно-техническом совете EurosinaTechnology Proiect Development GmbH (Германия, Берлин 2002, 2003); на научно-технических советах Qinghai Salt Like Industry Group Co.,LTD (Китай, Синин, 2002, Гэрму, 2004); на Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности. Производство. Недра. Образование». (Томск, 2004); на II-ой научно-практической конференции «Решение водохозяйственных проблем в Сибирском регионе (Новосибирск, 2005 г); на секции №2 научно-технического совета корпорации « ТВЭЛ»(Новосибирск, 2007 г.)

Публикации

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 70 работах, включая: 2 монографии; 8 тезисов докладов на Международных конференциях; 35 статей, из них 30 в рецензируемых научных журналах, 3 в иностранных журналах, 2 в науч-

ных сборниках; 23 патентах РФ; 2 международных заявках РСТ. По теме диссертации выпущено 23 научно-технических отчёта, по которым разработано 7 технологических регламентов.

Личный вклад автора

Приведенные в диссертации результаты получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии, либо при постановке им задач и его руководстве. Автору принадлежит формулировка целей и задач исследований, определение путей их решения и обобщение результатов работ.

В диссертации также использованы некоторые результаты совместных работ, включенных в докторскую диссертацию научного консультанта Н.П. Коцупало « Физико-химические основы получения селективных сорбентов и создание технологий извлечения лития с их использованием».

В работе принимали участие сотрудники ЗАО «Экостар-Наутех Л.Т. Менжерес, В.И. Титаренко, Е.В. Мамылова, А.А. Кураков, П.И. Шинкоренко, и сотрудники ОАО «Новосибирский «ВНИПИЭТ» Л.А. Серикова, Н.М. Немков, С.В. Сударев, Е.П. Гущина, Ю.В. Солодчин, А.В. Тен, Т.Г. Кораблина, И.Г. Нефедова. В разные годы содействовали выполнению работы руководители и сотрудники других отечественных и иностранных организаций: А.Г. Вахромеев, В.В. Рожков, В.В. Мухин, А.С. Тибилов, В.А. Волостных, С.А. Беляев, М.А. Ягольницер. Мг. San – Kwei Huang, Dr. – Ing Liang – Han – Hsieh, А.А. Цхай.

Диссертация изложена на 349 с., включая 70 таблиц и 153 рисунка и состоит из введения, восьми глав, заключения, списка цитируемой литературы из 351 наименований, и 25 приложений.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность выполненной работы, заключающаяся в необходимости расширения сырьевой базы лития за счет вовлечения в мировое литиевое производство новых нетрадиционных литиеносных гидроминеральных сырьевых источников, сосредоточенных, в основном, на территории России и Китая. Предложены решения данной проблемы, основанные на безреагентном обогащении нетрадиционного ЛГМС с получением литиевых концентратов, способных к концентрированию по литию любым из доступных методов, включая упаривание. Показана научная и практическая значимость работы для комплексного освоения ЛГМС, залегающего в Росси и Китае.

В первой главе диссертации дан обзор современного состояния мировой гидроминеральной базы лития. На основании системного анализа имеющейся информации автор предложил собственную классификацию ЛГМС (рис. 1).

Согласно предлагаемой классификации, с одной стороны, все известное ЛГМС можно разделить на два больших класса: ЛГМС, залегающее на территориях с ярко выраженным аридным климатом, и распространенное в местах с неблагоприятным климатом для естественного испарительного концентрирования. К числу первых относятся салары Южной Америки, рассолы озера Сильвер Пик (США), озерные рассолы Китая, рассолы Дагестана (Россия), залив Кара-Богаз-Гол (Туркмения), рассолы мёртвого моря у побережья Израиля и Иордании. К числу вторых относятся подземные рассолы Восточной Сибири, пластовые и попутные нефтяные воды Сеноманского горизонта Западной Сибири, термальные воды молодого вулканизма в Новой Зеландии, Японии, США, России. С другой стороны, в соответствии с установленными

кондициями по содержанию лития, являющимися критерием для оценки возможности промышленной переработки того или иного ЛГМС в литиевые продукты, сырье можно разделить на целевое (содержание лития выше 0,01 кг/м^3) и на нецелевое (содержание лития не выше 0,01 кг/м^3).

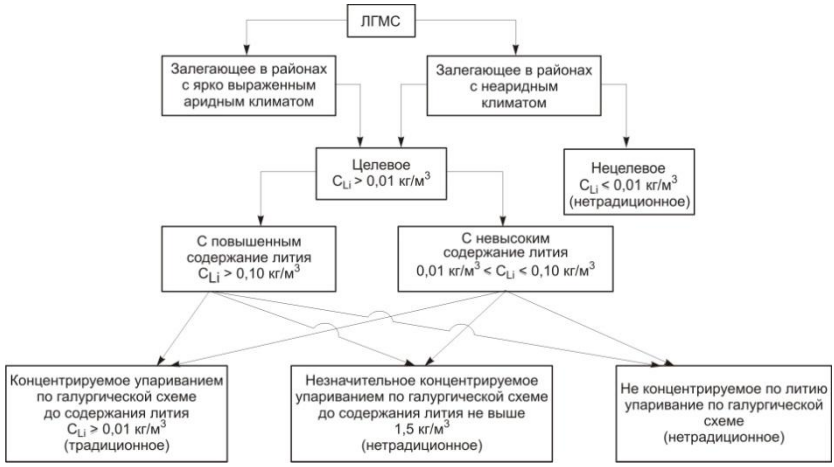

Рис. 1. Классификация литиеносного гидроминерального сырья (ЛГМС)

В свою очередь, целевое ЛГМС делится на три группы: традиционное сырье, которое концентрируется по литию путем упаривания с использованием галургических схем, нетрадиционное сырье, слабо концентрируемое по литию упариванием, и нетрадиционное сырье, практически не концентрируемое по литию. В таблице 1 приведены характеристики литиеносных рассолов наиболее известных месторождений мира, сгруппированных в соответствии с предлагаемой классификацией.

По галургическим схемам в настоящее время по литию безреагентно концентрируется только считающееся традиционным гидроминеральное сырье американского континента хлоридного (сульфатно-хлоридного) натриевого типа – салары Южной Америки и рассолы озера Сильвер Пик (таблица 1, № 1, 2) с доведением максимального содержания лития в получаемых литиевых концентратах до уровня 10-40 кг/м^3 в зависимости от вещественного состава исходных рассолов, что позволяет производить Li_2CO_3 содовым осаждением. В настоящее время именно эта группа ЛГМС составляет основу современной сырьевой базы лития в мире. Вторую группу ЛГМС (таблица 1, № 4, 5, 12), способного к незначительному концентрированию по литию упариванием, составляют отдельные месторождения провинции Цинхай в Китае и глубинные рассолы Дагестана.

Третья группа ЛГМС, самая многочисленная, представлена, в основном, рассолами хлоридного магниевого, хлоридного кальциевого или смешанного типов (таблица 1, № 6-11). Рассолы данной группы характеризуются высокими значениями показателя R, равного отношению суммы концентраций щелочно-земельных металлов и магния к концентрации лития, высокой минерализацией и отсутствием способности концентрироваться по литию упариванием. Рассолы данной группы распространены в Восточной Сибири и в Китае в провинции Цинхай (таблица 1, № 6).

Несмотря на многочисленные попытки получения товарных литиевых продуктов из слабоконцентрируемого и неконцентрируемого по литию ЛГМС, предпринимаемые в 60-80-е годы прошлого столетия, промышленно освоенной технологии их переработки не было создано. Все предлагаемые для освоения нетрадиционного ЛГМС технологии даже при условии комплексного извлечения ценных компонентов с переработкой в различные товарные продукты не обеспечивали показателей, приводящих к конкурентоспособному снижению себестоимости производимых литиевых продуктов.

Таблица 1

Характеристика ЛГМС наиболее известных месторождений мира, сгруппированного в соответствии с предлагаемой классификацией

№ п/п	Страна (местонахождение)	Содержание основных компонентов,кг/м3									
		Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	Br	∑солей	R
Целевое сырьё с повышенным содержанием лития, климат аридный											
1	США, Невада (оз. Сильвер Пик)	0,44	88,0	11,0	0,7	0,6	128,5	н.д.	-	220	2,9
2	Чили (Атокома)	0,5-0,2	113,4	32,1	11,4	0,5	210,6	17,2	-	~400	6...24
3	Боливия (Де-Юни)	0,8-2,0	105,2	24,2	16,6	0,5	190,5	9,1	-	400	9...21
4	Россия (Тарумовское)	0,2	67,0	3,8	0,8	10,1	127,3	н.д.	0,6	210	60'
5	Китай, Цинхай (Дун-Тай)	0,49	68,6	17,7	29,3	-	190,4	23,1	-	330	60
6	Китай, Цинхай ((Или-пин)	0,96	1,4	1,1	107,8	4,3	326,0	0,1	-	450	117
Целевое сырьё с повышенным содержанием лития, климат бореальный											
7	Россия, Саха (Удач, комплекс)	0,414	35,6	20,3	11,2	65,5	220,0	-	4,8	360	192`
8	Россия, Краснодарский край (Сухотунгусское)	0,22	46,8	23,1	9,5	58,8	233,9	-	3,2	375	310'
9	Россия, Эвенкия (Верх-некостинское)	0,45	50,2	19,7	11,2	81,7	271,8	-	5,6	444	210`
10	Россия, Иркутская область (Знаменское)	0,48	2,4	4,3	28,5	134,3	322,5	-	10,6	503	340`
11	Россия, Иркутская область (Ковыктинское)	0,39	1,9	11,7	29,0	154,0	338,9	-	6,3	544	470`
Целевое сырьё с пониженным содержанием лития, климат аридный											
12	Россия, Дагестан (Берекейское)	0,039	24,0	0,6	1,4	0,3	41,0		0,2	70	55'
13	Россия, Дагестан (Южно-Сухокумское)	0,041	31,5	0,6	0,7	7,2	65,5		0,3	110	213`
14	США, Юта (Большое солёное озеро)	0,07	85,4	4,9	9,8	0,4	170,8		7,8	300	146
15	Китай, Цин Хай (Чаэр-хань)	0,027	67,5	73,6	36,7	1,3	219,5		н.д.	340	1400
16	Туркмения(Кара-Богаз-Гол)	0,0,26	70,0	4,6	33,0	-	74,6		0,4	247	1270
17	Израиль, Иордания (Мёртвое море)	0,018	30,3	7,3	40,3	3,0	190		4,0	275	2400
Нецелевое сырьё, климат бореальный											
18	Россия, Тюменская и Томская обл. (попутные нефтяные воды)	0,004	8,5	0,1	0,03	0,74	8,3	0,02	-	18,0	192,5
19	Россия, Тюменская обл. (Сеноман)	0,0004	6,6	≤ 1	0,18	0,80	12,9	0,04	-	21,0	2050

По мнению автора, экономические показатели технологических процессов получения товарных литиевых продуктов из нетрадиционного неконцентрируемого и слабоконцентрируемого по литию ЛГМС могут быть значительно повышены путем разработки специальных технологических приемов, позволяющих безреагентно выделять литий из ЛГМС независимо от их исходного вещественного состава в виде водных литийсодержащих растворов (первичных литиевых концентратов), хорошо концентрируемых по литию (показатель $R \leq 15$) любым из доступных способов, включая упаривание.

Ощутимый прогресс в этом направлении наметился в конце предыдущего столетия в результате постановки и проведения в Институте химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ) СО РАН под руководством академика В.В. Болдырева фундаментальных исследований по синтезу и изучению свойств двойного гидроксида алюминия, лития и его анионной разновидности (ДГАЛ-Cl). Исполнителями этих работ в различное время были Н.П. Коцупало, А.С. Бергер, Л.Т. Менжерес, А.П. Немудрый, В.П. Исупов, В.Д. Белых и другие сотрудники института

В результате выполнения этого цикла работ было синтезировано двойное неорганическое соединение лития и алюминия дефектной структуры, отвечающее структурной формуле $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot mH_2O$, селективно сорбирующее литий по интеркаляционному механизму из литиеносных рассолов и десорбирующее его при контакте с пресной водой с образованием раствора хлорида лития с небольшим содержанием примесей ($R<15$), способного концентрироваться по литию упариванием до его содержания 55 кг/м^3 и выше. Таким образом, $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot mH_2O$ дефектной структуры с дефицитом лития в своем составе можно рассматривать как сорбент, селективный к ионам лития, а количество сорбированного лития, отнесенное к единице массы сорбента – как сорбционную ёмкость, обратимо восстанавливающуюся при обработке насыщенного сорбента водой.

Научные основы процессов синтеза $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot mH_2O$ дефектной структуры различными способами и результаты испытаний полученных образцов селективного сорбента на ЛГМС различного типа подробно изложены в диссертационной работе Н.П. Коцупало. По существу, данной работой впервые показана принципиальная возможность безреагентного получения литиевых концентратов с низким значением показателя R из нетрадиционного ЛГМС и переработки производимых концентратов в товарные литиевые продукты.

Однако технологические схемы и аппаратурное оформление предложенных процессов получения гранулированного $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot mH_2O$ (ДГАЛ-Cl) имеют существенно разный уровень научной проработки, что не позволяет сделать обоснованный выбор в пользу того или иного способа синтеза данного сорбента.

В рамках выполненных исследований по безреагентному сорбционному выделению лития из ЛГМС преимущественно изучены равновесные характеристики операций сорбции и десорбции лития гранулированым сорбентом ДГАЛ-Cl и имеющихся данных недостаточно для разработки технологии и аппаратурного оформления процесса обогащения.

Работа практически не затрагивает вопроса очистки выделяемого из ЛГМС первичного литиевого концентрата от остаточного количества примесей, хотя получение из него литиевых продуктов чистотой выше 99% предъявляет определенные требования к их содержанию в концентрате.

Предлагаемые в работе технологические схемы переработки литиевого концентрата в товарные литиевые продукты (Li_2CO_3, LiCl, $LiOH \cdot H_2O$, LiF, LiBr) носят принципиальный характер и требуют существенной доработки.

Вопросы касающиеся попутного извлечения других ценных компонентов из ЛГМС изучены недостаточно глубоко, поэтому предлагаемые в работе схемы комплексной переработки ЛГМС не являются оптимальными.

В работе не нашли отражения вопросы, касающиеся использования получаемого из ЛГМС карбоната лития в качестве сырья для производства других литиевых продуктов, а также вопросы комплексной переработки нецелевого ЛГМС.

Поставленные в данной главе задачи и выбранные пути их решения предопределили последовательность проведения и объем дальнейших исследований, подробно изложенных автором в главах 2-7.

Вторая глава посвящена разработке технологии производства гранулированного сорбента ДГАЛ-Cl. С этой целью была проведена апробация различных способов синтеза порошка $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot mH_2O$ и его гранулирования. Химический анализ синтезированных фаз, продуктов их превращений, продуктов сорбции и десорбции на содержание алюминия, хлорид-ионов и других анионов в этом разделе и далее, проводили с использованием оксидиметрических, комплексонометрических и меркуриметрических методов анализа. Литий определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе AAS-1.Рентгенофазовый анализ проводили на оборудовании ИХТТМ СО РАН с использованием дифрактометров ДРОН-3 и ДРОН-4. Для микроскопических исследований использовали микроскопы МИН-8 и «Neofot».

Апробацию механохимических способов синтеза проводили, используя планетарные и центробежные мельницы конструкции ИХТТМ и ИГиГ СО АН СССР, Красноярского политехнического института (КПИ) и лопастной смеситель конструкции ЗАО «Экостар-Наутех». Удельную поверхность образцов контролировали методом БЭТ по сорбции-десорбции аргона, дисперсность частиц определяли анализаторами «Malvern», «Coulter» и «Мега», пористость гранулированных материалов – методом ртутной порометрии на оборудовании Института катализа СО РАН.

Гранулирование порошка $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot mH_2O$ осуществляли методом экструзии с помощью шприца в лабораторных условиях и с помощью экструдера ОАО «Катализатор» при получении опытных партий. Механическую прочность гранул на истирание (D %) определяли стандартным методом встряхивания образца в воде на вибраторе.

Сорбционную ёмкость синтезированных образцов (Е мг·г$^{-1}$) определяли в статических условиях перемешиванием литиевого рассола и навески сорбента с дефицитом лития до достижения равновесияисходя из соотношения:

$E = \frac{(C_{нач} - C_{кон}) \cdot V_p \cdot 1000}{m}$, где $C_{нач.}$ и $C_{кон.}$, соответственно, начальная и конечная концентрация лития в рассоле(г/дм^3); m – навеска сорбента в пересчете на сухой сорбент (г); V_p – объем рассола (дм^3).

Рекуперацию метиленхлорида (МХ), используемого в качестве растворителя связующего в процессе получения гранулированного ДГАЛ-Cl, проводили на специальном лабораторном стенде, включающем: узел отгонки МХ потоком газа-носителя; узел абсорбции МХ из потока газа-носителя маслами ХФ22с-16 и ВМ-4; узел термической регенерации отработанного абсорбента; узел конденсации паров МХ. Содер-

жание МХ в абсорбенте (а, % мас.) определяли, измеряя плотность насыщенного метиленхлоридом масла ($\rho_а$), исходного масла ($\rho_м$) и чистого МХ ($\rho_{мх}$), и используя соотношение: $a = \frac{(\rho_a - \rho_м)\cdot 100}{(\rho_{мх} - \rho_м)}$, а качество рекуперированного МХ оценивали по методике, изложенной в ГОСТ 9968-73.

Таблица 2.

Основные сравнительные показатели различных способов синтеза порошка ДГАЛ-С и характеристики полученных образцов

№ п/п	Способ синтеза	Реагенты	Условия синтеза		Химический состав сорбента, мас.%			$Al(OH)_3/LiCl$ моль/моль	$S_{уд}$, $м^2/г$	Статическая емкость, мг/г		Этап испытаний (масса синтезированного сорбента, m)	Удельная энергоемкость, кВтч/кг
			Т, ^0C	τ, мин.	LiCl	$Al(OH)_3$	H_2O			теор.	экспер.		
1	Химическое осаждение	LiCl – раствор, $AlCl_3$ – раствор NaOH - раствор	20	менее 60	11.0	58.1	28.9	2.8	5.8	7.2	8.2	Лабораторный	6,5
2	Анодное растворение алюминия	LiCl – раствор, Al – тв.	20-50	120-180	13.8	66.7	19.5	2.6	6.2	9.1	9.5	Опытно-промышленный (m – 500 кг)	30,0
3	Механохимическая активация $Al(OH)_3$	LiCl – раствор, $Al(OH)_3$ – тв.	60-80	60-90	16.1	65.6	18.3	2.2	5.5	10.6	10.0	Лабораторный	16,0
4	Термохимическая активация $Al(OH)_3$	LiCl – раствор, $Al(OH)_3$ – тв.	80-90	120	8.0	87.5	4.5	6.0	9.7	5.3	3.7	Лабораторный	22,5
5	Механохимический твердофазный одноступенчатый	$LiCl\cdot H_2O$ – тв., $Al(OH)_3$ – тв.	20	3-5 (ПЦМ)	13.3	66.8	19.9	2.8	5.0	8.8	9.5	Укрупненный лабораторный (m – 50 кг)	14,5
6	Механохимический твердофазный двухступенчатый	I LiCl – тв., $Al(OH)_3$ – тв. II $[LiAl(OH)_6]Cl\cdot mH_2O$ – тв.	100 20	30 10-15 в (ЦМА)	13.4	67.2	19.3	2.7	4.9	8.8	8.0	Опытно-промышленный (m – 1800 кг)	18,0

Были апробированы различные способы синтеза порошка $[LiAl_2(OH)_6]Cl\cdot mH_2O$. Краткая характеристика способов и результаты их апробации приведены в таблице 2

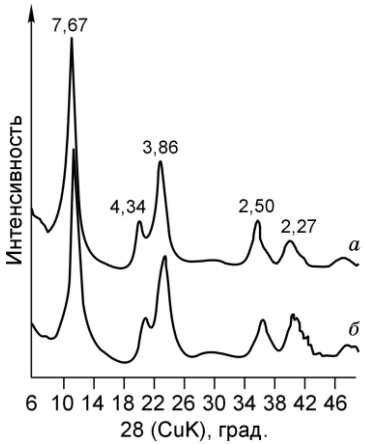

Рис.2. Дифрактограммы образцов ДГАЛ-Cl, полученных: а) по реакции (1) и б) по реакции (2)

С помощью всех апробированных способов, за исключением способа (4), удается синтезировать порошки ДГАЛ-Cl дефектной структуры, обладающие высокой селективной обратимой сорбционной способностью по отношению к литию.

Однако для его промышленного производства предпочтение следует отдать способу (1), основанному на химическом осаждении. Для его осуществления не требуется дорогостоящих реагентов и сложного уникального оборудования. Процесс малоэнергоёмок, протекает с высокой скоростью при комнатной температуре, хорошо воспроизводится и легко масштабируется

Основные недостатки способа – это большие потери LiCl вследствие низкого коэффициента его использования, а также высокая вероятность образования в процессе синтеза гелеобразных осадков.

По мнению автора, основные показатели химического синтеза порошка ДГАЛ-Cl, существенно улучшаются, если использовать в качестве реагентов LiOH или Li_2CO_3 вместо NaOH, исходя из предположения о возможности протекания в реагирующих системах процессов, описываемых следующими уравнениями химических реакций:

$$2AlCl_{3(р)} + 6\ LiOH_{(р)} + mH_2O_{(ж)} \rightarrow [LiAl_2(OH)_6]Cl\cdot mH_2O_{(т)}\downarrow + 5LiCl_{(р)} \quad (1)$$

$$2AlCl_{3(р)} + 3\ Li_2CO_{3(р,т)} + (3+m)\ H_2O_{(ж)} \rightarrow [LiAl_2(OH)_6]Cl\cdot mH_2O_{(т)}\downarrow + 5LiCl_{(р)} + 3CO_{2(г)}\uparrow \quad (2)$$

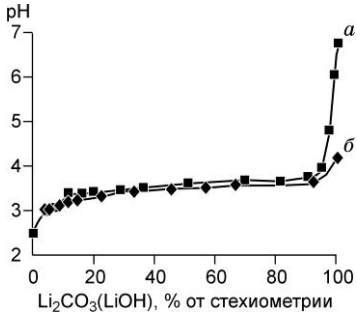

Рис.3; Зависимость изменения pH пульпы от количества твердого а) Li_2CO_3 и б) LiOH, вводимых в 0.5 М раствор $AlCl_3$ при комнатной температуре

Поэтому первостепенной задачей дальнейших исследований в рамках данного раздела работы стало экспериментальное исследование закономерностей фазообразования в системах LiOH - $AlCl_3$ - H_2O и Li_2CO_3 - $AlCl_3$ - H_2O. В результате проведенных исследований установлено, что в обоих случаях конечным продуктом взаимодействия является дисперсная фаза, представляющая собой дефектное, плохо окристаллизованное соединение с неупорядоченной структурой, о чем свидетельствует уширение основных рефлексов, как это видно из дифрактограмм, приведенных на рис. 2. Химический состав монофазных продуктов отвечает валовой формуле $LiCl(2,5\text{-}3,0)\ Al(OH)_3\cdot(2\text{-}4)\ H_2O$, что также свидетельствует о неупорядоченности структуры получаемых такими способами порошков. Кроме того, установлено, что при использовании вместо хлорида алюминия любой другой растворимой его соли конечным продуктом взаимодействия является анионная разновидность двойного гидроксида алюминия и лития дефектной структуры, отвечающая общей химической формуле:

$$[LiAl_2(OH)_6] \cdot \frac{1}{Z}X^{Z-}$$ (X- анион типа SO_4^{2-}, NO_3^-, и т.п., Z – валентность аниона).

Несмотря на идентичность конечных продуктов, синтезируемых по уравнениям реакций (1) и (2), и схожесть характера этих взаимодействий,

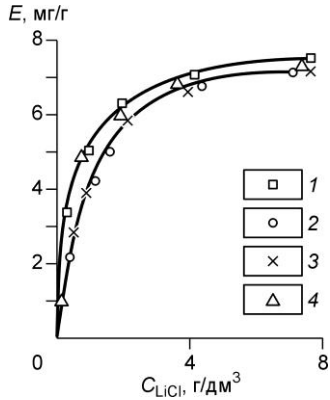

Рис. 4. Изотермы сорбции лития сорбентами, гранулированными с различными связующими композициями:
1 – поливинилацетат + ацетон,
2 – ацетобутират целлюлозы + метиленхлорид,
3 – поливинилхлорид + метиленхлорид,
4 – фторопласт + ацетон.

как это следует из зависимостей, приведенных на рис. 3, механизм образования $[LiAl_2(OH)_6]Cl{\cdot}mH_2O$ в исследуемых системах существенно различается.

При приведении в контакт растворов $AlCl_3$ и LiOH реакция (1) протекает практически мгновенно с выделением тепла. Степень взаимодействия спустя 15 секунд составляет 78 %, а через 1 минуту – 99 %. При этом рентгенограммы полученных осадков идентичны и отвечают рентгенограмме соединения $[LiAl_2(OH)_6]Cl{\cdot}mH_2O$, что указывает на одностадийный механизм образования данного соединения по реакции (1).

Характер экспериментально полученных зависимостей изменения концентраций ионов Li^+, Al^{+3} и Cl^- в жидкой фазе от мольного отношения OH^-/Al^{+3} также подтверждают одностадийный характер данного взаимодействия. Для достижения устойчивого равновесия (полное отсутствие в маточном растворе $AlCl_3$ и наивысшее содержание в осадке структурносвязанного LiCl) требуется не более 30 минут.

Взаимодействие в системе Li_2CO_3 - $AlCl_3$ - H_2O протекает значительно медленнее и для завершения реакции требуется не менее 3-х часов при введении раствора $AlCl_3$ в пульпу карбоната лития. При этом дифрактограммы образцов, полученных на различных стадиях взаимодействия, а также характер экспериментально полученных зависимостей изменения концентраций ионов Li^+, Al^{+3}, Cl^- в маточном растворе и химического состава твердой фазы от соотношения Li_2CO_3/ $AlCl_3$ показывают, что данное взаимодействие протекает в две стадии по реакциям (3), (4) с образованием $Al(OH)_3$ аморфной структуры на первой стадии :

$$2AlCl_3 + 3\,Li_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 6\,LiCl + 3CO_2\uparrow \quad (3)$$

$$2Al(OH)_3\downarrow + LiCl + mH_2O \rightarrow [LiAl_2(OH)_6]Cl{\cdot}mH_2O\downarrow \quad (4)$$

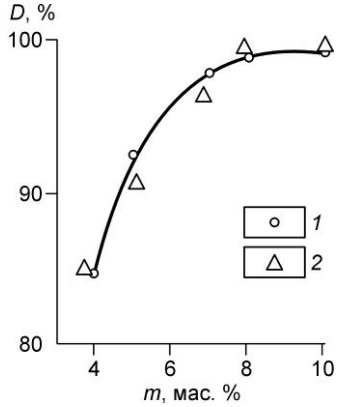

Рис. 5. Зависимость механической прочности гранул сорбента ДГАЛ-Cl (*D*,%) от содержания (*m*, мас. %) в них фторопласта (1) и поливинилхлорида (2)

Таким образом показано, что способы синтеза соединения $[LiAl_2(OH)_6]{\cdot}Cl{\cdot}mH_2O$ с использованием LiOH и Li_2CO_3 в качестве исходных реагентов при взаимодействии с $AlCl_3$ позволяют получать химическим способом порошки селективного по литию сорбента ДГАЛ-Cl дефектной структуры с показателем ёмкости до 8,0 мг/г.

При этом использование для синтеза сорбента высококонцентрированного раствора $AlCl_3$ позволяет обеспечивать предельно высокую концентрацию лития в образующихся в результате синтеза маточных растворах LiCl, что, в свою очередь, позволяет достичь предельно высокой степени утилизации из них лития содовым осаждением по реакции:

$$2\,LiCl + Na_2CO_3 \rightarrow Li_2CO_3\downarrow + 2\,NaCl \quad (5)$$

Процесс получения гранул из порошка ДГАЛ-Cl осуществляли способом гранулирования со связующими. В качестве связующих были апробированы следующие материалы: фторопласт марки Ф-26 (растворитель – ацетон); ацетобутират целлюлозы (растворитель – ацетон, метиленхлорид); поливинилбутираль (растворители – аце-

тон, этиловый спирт, бутанол, метиленхлорид); поливинилацетат (растворители – ацетон, метиленхлорид); поливинилхлорид (растворители – толуол, циклогексанон, метиленхлорид).(рис.4).

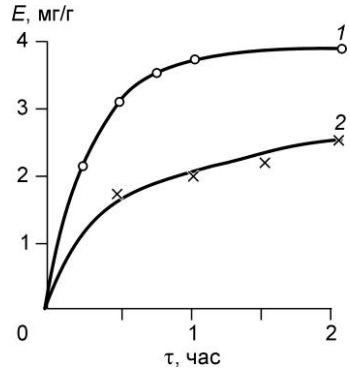

Рис.6. Кинетика сорбции лития из рассола на порошке (1) и гранулированном сорбенте (2) ДГАЛ-Cl (длина гранул ≥ 1 мм)

Проведенные исследования показали, что равновесные сорбционные характеристики образцов, гранулированных с использованием различных связующих, взятых в одинаковом количестве по массе, практически идентичны. Однако химически стойкими в агрессивной среде хлоридного рассола (pH = 2-4) оказались образцы сорбентов на основе фторопласта Ф-26 и поливинилхлорида (хлорированной поливинилхлоридной смолы марки ПСХ-ЛС), все остальные образцы после нескольких суток испытаний деформировались и рассыпались. Механическая прочность (D, %) химически стойких образцов оказалась практически одинаковой и зависящей от количества введённого связующего. Оптимальным для гранулирования является содержание связующего в сорбенте в количестве 7 - 9 % мас. (рис.5), так как при этом достаточно высокий показатель механической прочности гранул D ≥ 99 % сочетается с минимальным снижением емкостных характеристик сорбента по литию. Хотя удельная поверхность гранулированного материала уменьшается в 3 раза по сравнению с порошком и составляет 1,2 – 2,0 $м^2$/г, тем не менее ртутная порометрия показывает высокоразвитую поверхность гранул с суммарным объемом пор 0,2-0,3 $см^3$/г при содержании микропор (диаметр ≤ 2 нм) и переходных пор (диаметр ≤ 20 нм) не более 5-6 %. Остальные поры – транспортные макропоры диаметром 1000 нм и более. Поэтому кинетические показатели процессов сорбции-десорбции лития на гранулированном сорбенте оказались вполне приемлемыми для реализации их на практике (рис.6, рис. 7).

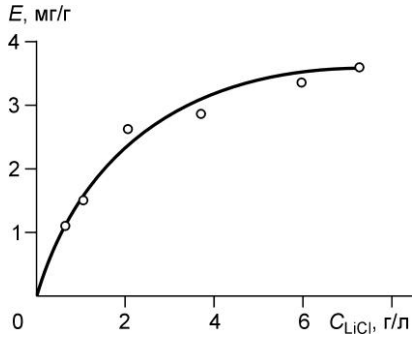

Рис.7. Зависимость емкости гранулированного сорбента от концентрации лития в рассоле.

Применительно к реализации процесса гранулирования порошка ДГАЛ-Cl в производственных условиях предпочтительнее использовать в качестве связующего поливинилхлорид потому что, во-первых, смола марки ПСХ-ЛС значительно дешевле фторпластового порошка Ф-26, во-вторых, применяемый для ее растворения метиленхлорид, в отличие от ацетона, не является взрыво- и пожароопасным.

Рекуперацию метиленхлорида (МХ), испаряемого в поток газа-носителя (воздуха) при экструзии пасты и сушке гранул, осуществляли путем противоточной масляной абсорбции паров МХ из газа-носителя на насадке с последующей термической регенерацией отработанного и насыщенного

метиленхлоридом абсорбента путем десорбции паров МХ в процессе его пленочного стекания по нагретой поверхности с последующим удалением десорбируемых паров МХ и переводом их в конденсированную фазу термодиффузией, реализующейся за счет высокой разницы давления насыщенных паров МХ в зонах десорбции и конденсации. На основании результатов лабораторных исследований по оптимизации условий ведения технологических операций, составляющих основу процесса рекуперации МХ, разработана технология получения гранулированного сорбента с замкнутым циклом производства.

Укрупнённая проверка технологии получения гранулированного сорбента, проведенная в рамках международного контракта между ЗАО «Экостар-Наутех» и китайской фирмой Tien Chi Elements Technologi Minding Industry Co.Ltd, полностью подтвердила результаты лабораторных исследований, что позволило получить технические условия и гигиенический сертификат на гранулированный сорбент ДГАЛ-Cl и рекомендовать разработанную технологию для его промышленного производства.

Третья глава диссертации посвящена разработке технологии процесса безреагентного сорбционного обогащения по литию целевого нетрадиционного литиеносного гидроминерального сырья с получением первичного литиевого концентрата.

Автором поэтапно решались задачи, связанные с разработкой химической, принципиальной и технологической схем данного процесса. При этом предлагаемая химическая схема его реализации, основанная на способности гранулированного сорбента ДГАЛ-Cl обратимо сорбировать хлорид лития из литиеносного рассола и десорбировать его при обработке водой по интеркаляционному механизму, представлена на рис. 8.

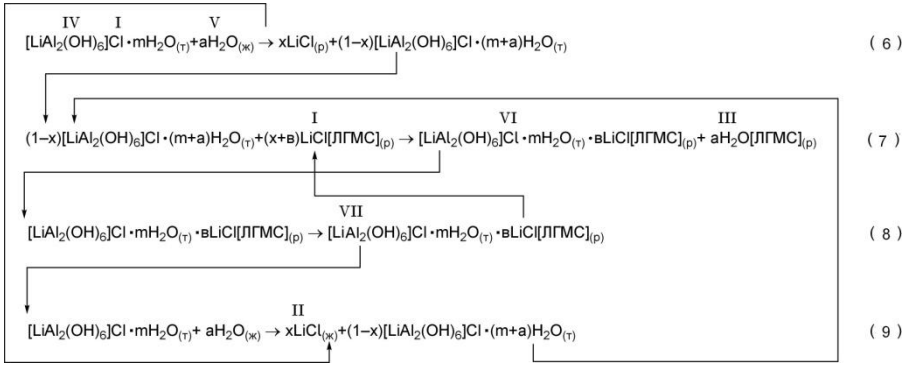

Рис. 8. Химическая схема процесса безреагентного обогащения нетрадиционного ЛГМС на гранулированном сорбенте ДГАЛ-Cl.

I – сырье; II – целевой продукт; III – отработанное по литию ЛГМС; IV – исходный сорбент; V – сорбент с дефицитом лития; VI –насыщенный литием сорбент, содержащий ЛГМС в зернистом слое; VII – насыщенный литием сорбент после удаления ЛГМС из зернистого слоя; (т), (ж), (р) – соответственно твердая фаза, жидкая фаза, раствор; a, в, m, x –количество молей взаимодействующих компонентов.

В свою очередь, разработка технологии безреагентного обогащения ЛГМС по литию сводилась к оптимизации параметров четырех технологических операций, составляющих основу данного процесса (подготовка исходного гранулированного

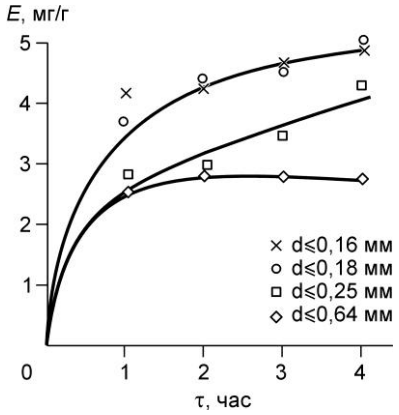

Рис.9 Кинетика сорбции лития из рассола на гранулированном сорбенте ДГАЛ-Cl с различным размером частиц в грануле.

сорбента ДГАЛ-Cl к сорбции, сорбция LiCl из ЛГМС, удаление остатков ЛГМС из зернистого слоя, десорбция LiCl пресной водой из насыщенного литием сорбента), т.е. к обеспечению таких условий, при которых достигается максимальная производительность обогатительного оборудования при минимальных капитальных затратах и эксплуатационных расходах.

Экспериментальные исследования проводили как в лабораторных условиях на специально изготовленном стенде, так и на пилотной и опытно-промышленной установках, используя образцы и партии гранулированного сорбента, отличающиеся либо размером гранул, либо размером частиц дисперсии соединения $[LiAl_2(OH)_6]Cl \cdot mH_2O$ в составе гранул.

В качестве ЛГМС использовали природные литийсодержащие рассолы Знаменского месторождения Иркутской области (Россия) и месторождения Дун-Тай провинции Цинхай (Китай), а также модельные рассолы, имитирующие по основным компонентам эти природные рассолы. Подготовку исходного сорбента к процессу сорбции осуществляли обработкой его деминерализованной или пресной водой. Количество десорбированного при этом лития определяло величину его полной объемной емкости (E_o, мг·г $^{-1}$), представляющую собой разность между показателем предельной обменной ёмкости гранулированного сорбента ДГАЛ-Cl по литию, равной 6 мг·г$^{-1}$ и его остаточной емкостью по литию после завершения операции десорбции ($E_{ост}$, мг·г$^{-1}$). Рабочую емкость гранулированного сорбента по литию ($E_р$, мг·г$^{-1}$), соответствующую фактической величине сорбции, достигаемой в конкретных условиях, рассчитывали по формуле, приведенной на стр. 14. Величину десорбции лития из гранулированного сорбента ($E_д$, мг·г$^{-1}$) рассчитывали по формуле: $E_д = \frac{(C_{к.д.} - C_{н.д.})V_д \cdot 100}{m}$, где: $C_{к.д.}$ и $C_{н.д.}$ – соответственно конечная и начальные концентрации лития в десорбирующей жидкости, г/дм^3; $V_д$ – объем десорбирующей жидкости, дм^3.

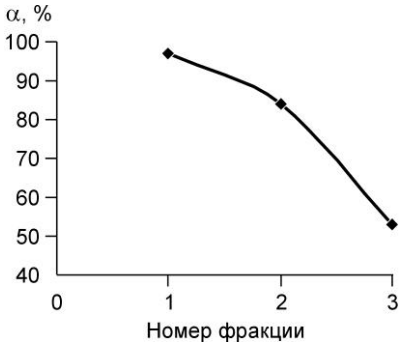

Рис. 10. Диаграмма изменения степени извлечения лития из рассола (α, %) в зависимости от размера гранул сорбента: 1 – фракция 0,6 – 1,0 мм; 2 – фракция 1,0 – 2,0 мм; 3 – фракция > 2,0

Операция сорбции лития из рассола является лимитирующей в процессе обогащения ЛГМС, так как скорость сорбции в 2,0 – 2,5 раза оказалась ниже скорости десорбции, что объясняется высоким диффузионным торможением лития, связанным с высокой плотностью литиеносных рассо-

лов в сравнении с водой или разбавленными хлоридными растворами. При этом скорость сорбции лития существенно зависит от размера частиц соединения $[LiAl_2(OH)_6]Cl{\cdot}mH_2O$ (рис. 9). Размер частиц 0,18 мм является оптимальным.

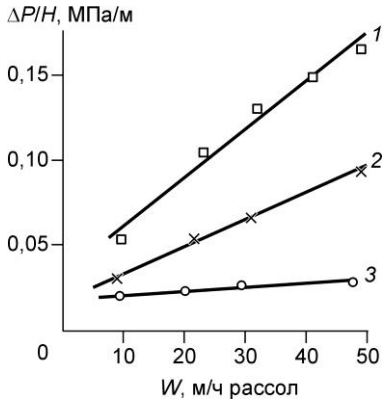

Рис. 11. Зависимость удельного гидродинамического сопротивления слоя сорбента ДГАЛ-Cl от линейной скорости движения рассола (W):

1 – 063 < ℓ ≤ 1,0 (мм);

2 – 1,0 < ℓ ≤ 2,0 (мм);

3 – ℓ > 2,0 (мм)

В свою очередь, при прочих равных условиях степень извлечения лития из рассола (рис. 10) существенно зависит от размера гранул сорбента, возрастая с уменьшением размера гранул. Однако с уменьшением размера гранул возрастает (рис. 11) гидродинамическое сопротивление зернистого слоя и соответственно растут энергозатраты на транспортировку рассола. В ходе исследований установлено, что оптимальный размер гранул находится в пределах 1,0 – 1,5 мм, а оптимальная скорость пропускания рассола через сорбент составляет 10-27 м/ч. Кинетические исследования показали, что процесс сорбции на гранулированном сорбенте ДГАЛ-Cl протекает во внутридиффузионной области и для достижения равновесных показателей требуется около суток. Поэтому более эффективным для сорбции оказался (рис. 12) ступенчато-противоточный режим контакта рассола с гранулированным сорбентом, когда обедненный по литию рассол контактирует со свежим сорбентом, а частично насыщенный сорбент обрабатывается исходным рассолом. Как и следовало ожидать, повышение температуры рассола, при прочих равных условиях, существенно ускоряет сорбцию лития. Так, при повышении температуры рассола с 20°С до 40°С скорость сорбции возрастает в 1,5 раза. Однако дальнейшее повышение температуры нежелательно во избежание окристаллированности частиц соединения $[LiAl_2(OH)_6]Cl{\cdot}mH_2O$. Для любого литиеносного рассола существуют свои оптимальные количества ступеней контакта с оптимальным отношением Ж:Т, которые зависят от содержания лития, температуры рассола, от общей минерализации и в каждом конкретном случае определяются на основании результатов экспериментальных исследований равновесия и кинетики.Так

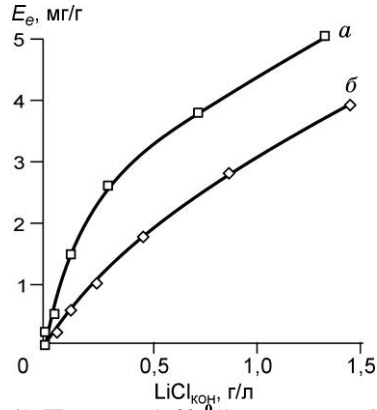

Рис.12. Изотермы (t=20 ^{0}C) процесса сорбции лития гранулированным сорбентом ДГАЛ-Cl в ступенчато-противоточном режиме: минерализация 460 г/дм^3; содержание LiCl 2,2 г/дм^3;время контакта на одной ступени 1 ч (а) и 3 ч (б); количество ступеней – 5

установлено, что оптимальными условиями селективного сорбционного извлечения лития гранулированным сорбентом ДГАЛ-Cl из рассола, имеющего общую минерализацию 450-500 г/м^3 и содержащего хлорид лития в концентрации 2,0 – 2,2 г/м^3 являются трехступенчатый противоточный контакт рассола с сорбентом при Ж:Т =8,0 – 8,5; время контакта 45-50 минут; температура 35-40^{o}С на каждой из ступеней. При этом степень селективного извлечения лития из рассола достигает значения 93-96 %, а рабочая объемная емкость гранулированного сорбента составляет около 70 % от значения полной сорбционной емкости.

Для десорбции лития из отработанного сорбента также предпочтительнее использовать ступенчато-противоточный режим контакта фаз. В зависимости от степени насыщения сорбента литием оптимальное количество ступеней контакта при Ж:Т = 2,5-3,0, температуре 35-40^{o}С и времени контакта на каждой из ступеней 15-20 минут составляет 3 или 4. При этом максимальное содержание хлорида лития в получаемом литиевом концентрате достигает уровня 6-8 г/л.

Из всех опробованных вариантов удаления рассола из зернистого слоя сорбента после завершения операции сорбции наиболее эффективным является вариант, основанный на вытеснении рассола литиевым концентратом, полученным на операции десорбции. Оптимальная линейная скорость раствора вытеснения в сечении зернистого слоя сорбента находится в пределах 0,5-0,6 м·ч$^{-1}$.

При соблюдении оптимальных параметров ведения основных технологических операций процесса сорбционного обогащения ЛГМС получаемый товарный литиевый концентрат имеет показатель R не выше 5, а общие потери сорбированного лития (в пересчете на хлорид) при удалении рассола не превышают 10 %.

На основании комплекса проведенных в рамках данной главы исследований разработано аппаратурное оформление технологии сорбционного обогащения ЛГМС в виде сорбционно-десорбционных обогатительных комплексов (СДОК), основой которых является колонное оборудование с неподвижным и движущимся слоями сорбента.

Проверка технологии обогащения ЛГМС и её аппаратурного оформления на опытно-промышленной и пилотной установках с использованием реальных гидроминеральных литиеносных сырьевых источников Восточной Сибири и Китая показали полную готовность данной технологии к промышленному использованию.

Четвертая глава диссертации посвящена технологическим процессам переработки получаемых первичных литиевых концентратов в различные товарные литиевые продукты. В основу разработки концепции по получению литиевых продуктов из первичного литиевого концентрата положена способность последнего в отличие от исходного нетрадиционного ЛГМС глубоко концентрироваться по литию любым из известных методов, что позволяет, используя доступные осадители, достаточно просто переработать первичный литиевый концентрат в технические соли лития (LiF, LiCl, Li_2CO_3) или в комплексные литийфторсодержащие добавки (КЛФД) для модификации электролита в производстве алюминия. Поскольку производимые обогащением различного нетрадиционного ЛГМС первичные литиевые концентраты (таблица 3) наряду с хлоридом лития неизбежно содержат примеси, в зависимости от поставленной задачи получение различных товарных литиевых продуктов из первичных литиевых концентратов сводится (рис. 13) либо к реагентной корректировке вещественного состава с последующим осаждением фторидов (получение КЛФД), либо к

глубокой очистке от примесей, концентрированию и выделению индивидуальных солей лития осаждением (LiF, Li_2CO_3) или кристаллизацией ($LiCl \cdot H_2O$).

В соответствии с предложенной концепцией переработки первичного литиевого концентрата при выполнении данного раздела работы автором ставились следующие основные задачи: разработка технологии получения комплексной литий фторсодержащей добавки путем осаждения фторидов лития, магния и кальция и разработка технологических процессов производства технических солей лития, включающих очистку первичного литиевого концентрата от примесей магния и кальция, получение вторичного литиевого концентрата путём концентрирования первичного, глубокую очистку от примесей вторичного литиевого концентрата и получение из последнего фторида лития, карбоната лития и хлорида лития.

Таблица 3

Состав литиевых концентратов, получаемых безреагентным сорбционным обогащением нетрадиционного ЛГМС различных месторождений

Источник нетрадиционного ЛГМС	Количественное содержание компонентов в получаемых литиевых концентратах, (г/дм^3)								
	LiCl	NaCl (NaBr)	KCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	SO_4^{2-}	$B_4O_7^{2-}$	Br^-	pH
Рапа месторождения Дунтай (провинция Цинхай, Китай)	5,5 -7,0	0,4 -0,6	0,4 -0,5	0,04-0,06	9,0-11,0	0,04-0,06	0,02-0,03	-	7,1
Рапа Знаменского проявления (Иркутская обл., Россия)	5,5-6,5 4,80-8,10	0,1-0,2 0,05-0,010	0,020-0,25 0,10-0,15	9,0-11,5 2,60-2,85	2,7-3,5 1,00-1,15	0,01 0,01	0,003 0,003	0,21-0,25 0,1	7,0 7,0
Рапа Ковыктинского проявления (Иркутская обл., Россия)	5,5-6,5	0,10-0,15	0,5-0,6	9,5-12,0	2,5-3,3	0,01	0,005--0,007	0,15-0,20	6,9
Рапа Бельского проявления (Красноярский край, Россия)	5,5-6,5	2,8-3,8	1,7-1,8	4,5-5,0	1,0-1,3	0,01	0,02	0,08-0,10	7,2
Рапа Сухотунгусского проявления (Красноярский край, Россия)	5,5-6,5	2,6-3,6	1,9-2,0	4,0-5,0	1,0-1,2	0,01	0,02	0,08-0,10	7,2

Для идентификации твердых фаз, образующихся в процессах получения продуктов из литиевых концентратов наряду с рентгенофазным использовали микроскопический метод анализа с помощью микроскопа ПОЛАМ-Л-211 в проходящем свете с анализатором. Показатели преломления измерялись иммерсионным методом с использованием набора ИЖ-1. Термографические исследования образцов кристаллогидратов $LiCl \cdot H_2O$ применительно к процессу их сушки проводили на дериватографе фирмы МОМ в атмосфере гелия при скорости нагрева 5^o в мин. Для расчета рабочей зоны катионитов по выходным кривым, получаемым в ходе динамических экспериментальных исследований ионообменной очистки от кальция и магния первичного и вторичного литиевых концентратов, использовали уравнение Майклса-Трейбла. Все

эксперименты проводили на первичных литиевых концентратах, произведенных сорбционным обогащением литиеносных рассолов либо Знаменского месторождения (Иркутская область) либо местрождения Дун-Тай (провинция Цинхай, Китай).

Получение комплексной литий фторсодержащей добавки осуществляли путем осаждения фторидов из первичного литиевого концентрата плавиковой кислотой в присутствии углеаммонийной соли в качестве нейтрализующего агента по реакции:

$$LiCl_{(P)} + CaCl_{2(P)} + MgCl_{2(P)} + 5HF_{(P)} + 5NH_4HCO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow LiF_{(T)}\downarrow + CaF_{2(T)}\downarrow + Mg\,F_{2(T)}\downarrow + 5NH_4Cl_{(P)} + 5H_2O_{(ж)} + 5CO_2(г)\uparrow \qquad (10)$$

Требуемое соотношение между различными фторидами в осадке обеспечивали реагентной корректировкой состава исходного первичного литиевого концентрата, используя в качестве реагентов оксид кальция или карбонат магния.

Очистку первичного литиевого концентрата от кальция и магния проводили как методом ионного обмена на катионитах КУ-2-8чс и КБ-4 в Li – форме, используя для регенерации катионита и перевода его в Li – форму концентрированный раствор LiCl, так и методом карбонатно-щелочного осаждения кальция в виде карбоната и магния в виде основного карбоната с применением в качестве осадительного реагента карбоната лития при нагревании и перемешивании. Осадительный метод основан на протекании следующих химических реакций:

$$CaCl_{2(P)} + Li_2CO_{3(P)} \rightarrow CaCO_{3(T)}\downarrow + 2LiCl_{(P)} \qquad (11)$$
$$4MgCl_{2(P)} + 4Li_2CO_{3(P)} + 4H_2O_{(ж)} \rightarrow Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 \cdot 3\,H_2O_{(T)}\downarrow + CO_2(г)\uparrow + 8LiCl_{(P)} \qquad (12)$$

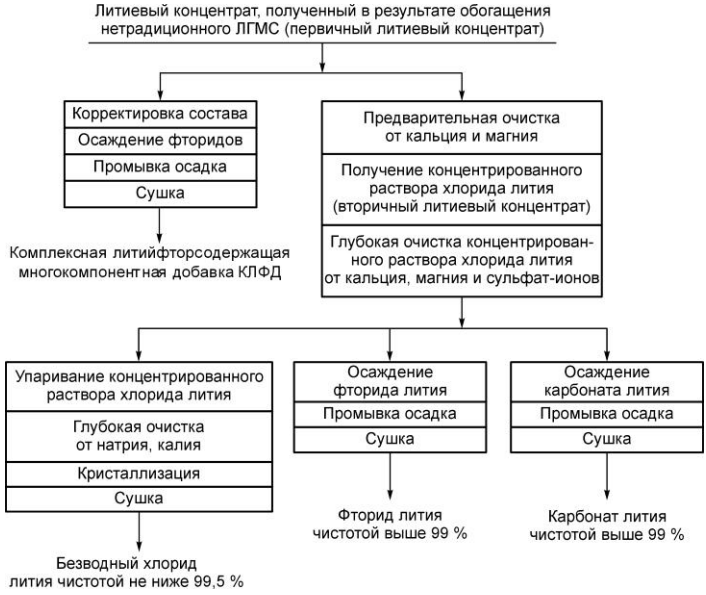

Рис.13. Принципиальная схема переработки литиевого концентрата в товарные литиевые продукты

Концентрирование очищенного от кальция и магния первичного литиевого концентрата проводили как методом двухстадийного электродиализного концентрирования, используя ионообменные мембраны МК-40 и МА-40, так и методом упаривания (гелиоконцентрированием и термическим методом).

Глубокую очистку вторичного литиевого концентрата от примеси сульфатионов проводили реагентным методом, путем осаждения их в виде трудно растворимой соли $BaSO_4$ при перемешивании вторичного литиевого концентрата с твердой фазой карбоната бария по обменной реакции:

$$Ca_{(P)}^{2+} + SO_{4(P)}^{2-} + BaCO_{3(T)} \rightarrow BaSO_{4(T)}\downarrow + CaCO_{3(T)}\downarrow \quad (13)$$

Для удаления остаточного количества примесей кальция, магния и бора из вторичного литиевого концентрата использовали как ионный обмен на полиамфолитах ПА-1 и Lewait 2008 в Li – формах, так и реагентные методы, основанные на карбонатно-известковом осаждении магния, кальция и бора в виде $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$ и CaB_4O_7 с последующим доосаждением кальция оксалатом аммония или обменной реакцией с фосфатом лития.

Фторид лития получали путем осаждения LiF из очищенного от примесей вторичного литиевого концентрата плавиковой кислотой в присутствии углеаммонийной соли при pH=7,0 с последующей ступенчато-противоточной промывкой осадка деионизованной водой, сушкой промытого осадка и прокалкой высушенного осадка для удаления остатка карбоната аммония.

Карбонат лития из очищенного вторичного литиевого концентрата получали осаждением, используя в качестве осадителей как соду (реакция 5), так и углеаммонийную соль по реакции:

$$2LiCl + 2NH_4HCO_3 \rightarrow Li_2CO_3\downarrow + 2NH_4Cl + CO_2\uparrow + H_2O \quad (14)$$

При этом, если процесс содового получения Li_2CO_3 сводился к оптимизации температурно-временных условий осаждения карбоната лития и отмывки его от маточного раствора, то процесс углеаммонийного получения Li_2CO_3 был изучен на уровне детального исследования взаимодействия в системе $LiCl – H_2O$ – углеаммонийная соль (смесь $(NH_4)_2CO_3$ и NH_4HCO_3), включая исследования равновесного состояния и кинетики.

Хлорид лития получали доупариванием очищенного от примесей литиевого концентрата, кристаллизацией кристаллогидрата $LiCl \cdot H_2O$ с последующей его сушкой до получения безводного LiCl. Хлорид лития с низким содержанием натрия и калия получали экстракционным отделением растворимого в органических растворителях хлорида лития от примесей нерастворимых хлоридов других щелочных металлов.

Комплекс теоретических и экспериментальных исследований, проведённых в рамках данного раздела работы, позволил оптимизировать условия технологических операций получения литиевых продуктов из первичных литиевых концентратов и разработать на этой основе технологии позволяющие производить соли лития достаточно высокой степени чистоты (табл. 4).

Результаты исследований взаимодействия в системе $LiCl – NH_4HCO_3 - H_2O$, показали, что теоретически достигаемая степень осаждения Li_2CO_3, практически не содержащего натрий, составляет 80% и определяется растворимостью образующегося карбоната лития в растворе NH_4Cl. В реальных условиях степень осаждения не превышает 75% и не зависит от температуры в интервале 20-90°C. Оптимальными условиями реализации данной технологии являются: перемешивание при температуре 25-30°C кристаллической углеаммонийной соли с раствором LiCl концентрацией 195-200 $г \cdot л^{-1}$ в течении 2,0-2,5 часов; введение в реакционную систему углеаммонийной соли в количестве 70-80% от стехиометрии реакции (14); ступенчато-противоточная промывка осаждённого карбоната при t = 90°C; сушка карбоната лития при t = 102-105°C с последующей прокалкой при t = 200-205°C; высаливание хлорида аммония из

маточного раствора упариванием с последующим возвратом образующего концентрированного раствора LiCl на операцию осаждения Li_2CO_3; промывка и сушка высоленного хлорида аммония при температуре не выше 70°С.

Таблица 4

Количественный вещественный состав различных солей лития, получаемых из очищенного от примесей вторичного литиевого концентрата

Наименование получаемого продукта	Количественный вещественный состав, мас.%								
	Основное вещество	Na^+	K^+	Ca^{2+}+ Ba^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	Cl^-	SO_4^-	$B_4O_7^{-2}$ в пересчете на бор
Фторид лития* LiF	99.7-99.8	0.001-0.002	менее 0.005	0.009-0.016	0.004-0.006	0.003-0.006	0.005-0.015	менее 0.002	0.001-0.003
Моногидрат хлорида лития* $LiCl·H_2O$	99.6-99.7	0.05-0.06	0.004-0.005	0.002-0.003	0.001-0.002	не обн.	-	менее 0.002	менее 0.001
Безводный хлорид лития* LiCl	99.7-99.8	0.010-0.013	0.002-0.003	не более 0.001	не более 0.001	не обн.	-	менее 0.002	менее 0.001
Карбонат лития Li_2CO_3 (осадитель- сода)**	99.4-99.8	0.010-0.030	0.002-0.003	0.012-0.040	0.001-0.005	не обн.	0.01-0.03	0.01-0.05	менее 0.001
Карбонат лития Li_2CO_3**(осадитель – углеаммонийная соль)	99.6-99.8	менее 0.0001	менее 0.0001	0.010-0.030	0.001-0.004	менее 0.002	менее 0.003	0.01-0.04	менее 0.001

* очистка вторичного литиевого концентрата от кальция и магния включала стадию ионного обмена;

** вторичный литиевый концентрат не подвергался очистке от сульфат-ионов и ионообменной очистке от кальция и магния.

Разработанные технологии получения карбоната и хлорида лития из первичного литиевого концентрата защищены патентами РФ и проверены на пилотных и опытно-промышленных установках с использованием в качестве исходного сырья природных литиеносных рассолов хлоридного магниевого типа провинции Цинхай (Китай) и хлоридного кальциевого типа Иркутской области (Россия), что послужило основой для разработки проектов строительства опытно-промышленных предприятий в России и Китае.

Глава пятая посвящена разработке технологий и аппаратурного оформления процессов производства из ЛГМС $LiOH·H_2O$, пригодного для использования в качестве исходного сырья в производстве металлического лития и его особо чистых солей. Кроме того в рамках данного раздела работы разрабатывался процесс утилизации анодного хлора из хлор-воздушных смесей, являющихся побочным продуктом производства металлического лития, путём абсорбции хлора водной пульпой карбоната лития в присутствии карбамида с получением в качестве конечного продукта взаимодействия не содержащего примесей концентрированного раствора хлорида лития.

Получение $LiOH·H_2O$ из ЛГМС осуществляли через конверсию растворов солей лития в раствор LiOH методом мембранного электролиза. При этом в качестве растворов солей лития использовали как глубоко очищенный от примесей вторичный литиевый концентрат (концентрированный раствор LiCl), так и карбонат лития, предварительно переведённый в раствор Li_2SO_4. В соответствии с разработанной химической схемой получения $LiOH·H_2O$ из вторичного литиевого концентрата основу данного процесса составляют следующие технологические операции: конверсия методом мембранного электролиза раствора LiCl в раствор LiOH; упаривание раствора LiOH и кристаллизация $LiOH·H_2O$; глубокая отмывка кристаллогидрата $LiOH·H_2O$ от маточного раствора; утилизация лития с получением Li_2CO_3 из отработанного маточного

раствора операции упаривания и кристаллизации; утилизация анодного хлор-газа, являющегося побочным продуктом мембранного электролиза, путем его поглощения природным рассолом. Применение для получения $LiOH \cdot H_2O$ в качестве исходного сырья карбоната лития исключает необходимость утилизации анодного газа ввиду использования на операции мембранного электролиза вместо раствора LiCl раствора Li_2SO_4, воспроизводимого нейтрализацией образующегося на аноде сернокислого анолита карбонатом лития. Отсюда разработка технологий производства $LiOH \cdot H_2O$ из вторичного литиевого концентрата и карбоната лития сводилась к оптимизации условий ведения технологических операций, составляющих основу данных процессов.

В свою очередь, разработка технологии утилизации анодного хлора применительно к процессу получения металлического лития, сводилась к исследованию взаимодействий в системах $Li_2CO_3 – H_2O – (NH_2)_2CO – Cl_2$ и $H_2O – (NH_2)_2CO – Cl_2$ с последующей оптимизацией параметров процесса абсорбции анодного хлор-газа из хлор-воздушной смеси выполнены по результатам экспериментальных исследований в динамических условиях.

Исследования операций электрохимической конверсии проводили на лабораторной и укрупненной лабораторной установках с использованием: имитатов вторичного литиевого концентрата; вторичного литиевого концентрата полученного из нетрадиционного ЛГМС; технического карбоната лития Чилийской компании SQM. В качестве мембран были опробованы ионообменные мембраны МК-40 и МФ-4СК-100. В качестве катодов использовали нержавеющую сталь, в качестве анодов при конверсии растворов LiCl – углеграфит и титан с окисно-рутениевым покрытием (ОРТА), а при конверсии растворов Li_2SO_4 – свинец. В качестве параметров оптимизации были выбраны: скорость переноса лития в катодную камеру (ΔP_{Li}^{+}, $г_{Li}/ч \cdot дм^2$); катодный выход по току литиевой щелочи (η, %); удельные энергозатраты (W, $Вт \cdot ч/г_{Li}$); перенос воды в катодную камеру (n_{H2O} , моль H_2O на моль соли лития), рассчитываемые по известным соотношениям, исходя из результатов измерения: объема католита ($\Delta V_к$, л); изменения концентрации LiOH в католите ($\Delta C_{он}$, $г \cdot л^{-1}$); активной поверхности мембран ($S_м$, $дм^2$); плотности тока (j, $А \cdot м^{-2}$); напряжения на электролизере (U, в). Отмывку от маточного раствора кристаллов $LiOH \cdot H_2O$, получаемых кристаллизацией упаренного католита, производили деминерализованной водой как ступенчато-противоточном режиме, так и в режиме противоточной непрерывной отмывки в наклонном шнековом аппарате. Карбонизацию отработанного щелочного маточного раствора операции упаривания и кристаллизации $LiOH \cdot H_2O$ для выделения лития в виде Li_2CO_3 осуществляли на лабораторном стенде, используя балонный углекислый газ. Улавливание анодного хлора операции электрохимической конверсии раствора LiCl в раствор LiOH осуществляли природным бромоносным рассолом Знаменского месторождения в насадочной колонне в режиме противотока на специальной лабораторной абсорбционной установке.

Исследование взаимодействий в системах $Li_2CO_3 − H_2O − (NH_2)_2CO − Cl_2$ и $H_2O − (NH_2)_2CO − Cl_2$ проводили на лабораторном стенде путем абсорбции хлора из хлор-воздушной смеси водными пульпами Li_2CO_3 в присутствии $(NH_2)_2CO$ и водными растворами $(NH_2)_2CO$ в динамических условиях.

В ходе выполнения исследований для определения количественного вещественного состава растворов использовали методики, описанные в главах 3 и 4. Для определения гипохлорит- и хлорат-ионов в растворах LiCl и HCl использовали стан-

дартную методику, широко применяемую для анализа аналогичных анионов при получении хлора и хлорпроизводных продуктов. Содержание хлораминов в растворах определяли с помощью методик, основанных на методе Кинда.

На основании результатов проведённых исследований разработаны технологические схемы производства $LiOH \cdot H_2O$ из первичного литиевого концентрата и технического карбоната лития.

Укрупненная проверка разработанных технологий на пилотных установках показала их пригодность для получения $LiOH \cdot H_2O$, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 8595—83, что соответствует продукту марки ЛГО-1. При этом общие потери лития при реализации данных технологий в полных технологических циклах составляют менее 1 %. Новизна разработанных технологий подтверждена патентами РФ.

Изучение процесса взаимодействия в системе Cl_2 - H_2O - $(NH_2)_2CO$ показало, что хлорирование водных растворов карбамида имеет сложный характер, сопровождается образованием хлораминов в качестве промежуточных продуктов и может быть описан следующей совокупностью последовательно-параллельных химических реакций:

$$(NH_2)_2CO_{(Р)} + H_2O_{(Ж)} + 3\ Cl_{2(г)} \rightarrow 2NCl_{3(Р)} + CO_2\uparrow + 6HCl_{(Р)} \quad (15)$$

$$NCl_{3(Р)} + H_2O_{(Ж)} \rightarrow NHCl_{2(Р)} + NOCl_{(Р)} \quad (16)$$

$$NHCl_{2(Р)} + 2\ H_2O_{(Ж)} \rightarrow NH_{3(г)} + 2\ NOCl_{(Р)} \quad (17)$$

$$NH_{3(г)} + Cl_{2(г)} \rightarrow NH_2Cl_{(Р)} + HCl_{(Р)} \quad (18)$$

$$2\ NH_2Cl_{(г)} + Cl_{2(г)} \rightarrow N_{2(г)} + 4\ HCl_{(Р)} \quad (19)$$

$$NHCl_{2(Р)} + NH_2Cl_{(Р)} \rightarrow 3\ HCl_{(Р)} \quad (20)$$

$$NOCl_{(Р)} + HCl_{(Р)} \rightarrow Cl_{2(г)} + H_2O_{(Ж)} \quad (21)$$

$$NOCl_{(Р)} + (NH_2)_2CO_{(Р)} \rightarrow N_{2(г)} + CO_{2(г)} + HCl_{(Р)} + 2H_2O_{(Ж)} \quad (22)$$

Однако ввиду низкой устойчивости хлораминов конечными продуктами взаимодействия, описываемого суммарной реакцией (23), являются соляная кислота, азот и углекислый газ:

$$(NH_2)_2CO_{(Р)} + H_2O_{(Ж)} + 3\ Cl_{2(г)} \rightarrow 6HCl_{(Р)} + CO_2 + N_2 \quad (23)$$

Установлено, что максимально достигаемая концентрация HCl при этом составляет 3,0-3,5 N. Интенсивное барботажное перемешивание контактирующей массы существенно ускоряет разложение хлораминов. В конечном продукте взаимодействия присутствие трёххлористого азота не обнаруживается. Повышение температуры в интервале 20-60°С хотя и интенсифицирует процесс разложения хлораминов, но практически не влияет на равновесные его показатели.

Взаимодействие в системе Cl_2 - H_2O - $(NH_2)_2CO$ - Li_2CO_3 протекает по более сложному механизму, т.к. наряду с реакциями 15-22 в данной системе протекают следующие реакции с участием карбоната лития:

$$Li_2CO_{3(Р)} + H_2O_{(Ж)} \rightarrow LiOH_{(Р)} + LiHCO_{3(Р)} \quad (24)$$

$$Cl_{2(г)} + Li_2CO_{3(Р)} \rightarrow LiCl_{(Р)} + LiOCl_{(Р)} + CO_{2(г)} \quad (25)$$

$$Cl_{2(г)} + 2LiOH_{(Р)} \rightarrow LiCl_{(Р)} + LiOCl_{(Р)} \quad (26)$$

$$Cl_{2(г)} + 2LiHCO_{3(Р)} \rightarrow LiCl_{(Р)} + LiOCl_{(Р)} + 2CO_{2(г)} + H_2O_{(Ж)} \quad (27)$$

$$3\ LiOCl_{(Р)} + (NH_2)_2CO_{(Р)} \rightarrow 3LiCl_{(Р)} + N_{2(г)} + CO_{2(г)} + H_2O \quad (28)$$

$$HCl_{(Р)} + Li_2CO_{3(Р)} \rightarrow 2\ LiCl_{(Р)} + CO_{2(г)} + H_2O_{(Ж)} \quad (29)$$

$$2\ HCl_{(Р)} + LiOCl_{(Р)} \rightarrow LiCl_{(Р)} + Cl_{2(г)} + H_2O_{(Ж)} \quad (30)$$

В целом процесс может быть описан следующей суммарной реакцией:

$$3\ Cl_{2(г)} + 3\ Li_2CO_{3(Р)} + (NH_2)_2CO_{(Р)} \rightarrow 6\ LiCl_{(Р)} + N_{2(г)} + 4CO_{2(г)} + H_2O_{(Ж)} \quad (31).$$

Конечными продуктами данного взаимодействия являются раствор хлорида лития концентрацией 190-210 $г \cdot л^{-1}$ с остаточным суммарным содержанием оксихлоридов и хлораминов не более 3% мас. Оптимальными параметрами ведения данного процесса являются: температура 60 ^{o}C, Ж:Т = 5, содержание карбамида в пульпе Li_2CO_3 из расчёта 10 % избытка от стехиометрии реакции (31). Данное взаимодействие протекает во внешнедиффузийной области и лимитируется подводом хлора к поверхности контакта фаз. Для его реализации на практике следует применять абсорберы, характеризующиеся высокой скоростью обновления высокоразвитой поверхности контакта фаз, т.е. циклонно-пенные или пенные аппараты.

На основании полученных результатов разработана защищенная патентом РФ технология утилизации анодного хлора применительно к производству металлического лития, позволяющая воспроизводить хлорид лития без использования железоникелевого катализатора.

Глава шестая посвящена разработке технологических процессов попутного получения из целевого нетрадиционного ЛГМС хлоридного кальциевого типа товарной продукции в виде соединений кальция и магния, а также брома и бромида лития.

Ввиду высокого содержания хлорид-ионов в литиеносном рассоле хлоридного кальциевого типа предпочтительным первичным кальциевым продуктом, попутно производимым из ЛГМС данного типа, является $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, выделяемый из рассола путём его охлаждения. Далее термическим обезвоживанием осажденный $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ может быть переработан в $CaCl_2 \cdot 3H_2O$ и безводный $CaCl_2$. В качестве основной примеси $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ содержит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. При этом в области температур от +15 до – $10^{o}C$, сам по себе $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ осаждается весьма незначительно и поэтому магний захватывается осадком $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ преимущественно в составе маточного раствора. При охлаждении 1 $м^3$ исходного рассола массовый выход кристаллогидрата в указанном интервале температуры колеблется от 100 до 450 кг. Для получения из выделенного кристаллогидрата $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ товарного продукта, соответствующего ГОСТ 450-77 (содержание, % мас.: $CaCl_2$ не ниже 80, $MgCl_2$ не выше 10, H_2O в пределах 6 -7), остаточное содержание маточного рассола в отжатом кристаллогидрате, во-первых не должно превышать 30% мас., во-вторых, из него должно быть удалено до 50% воды от её общего массового содержания. Экспериментально обоснованные параметры технологических операций процесса получения гранулированного гидратированного хлорида кальция ГОСТ 450-77 из ЛГМС хлоридного кальциевого типа легли в основу технологической схемы его производства разработки опытно-промышленной установки производительностью до 400 т/год, введённой в эксплуатацию ЗАО «Техрас» в 2006 году на Знаменском месторождении.

Для попутного получения брома из ЛГМС хлоридного кальциевого типа, характеризующегося высоким уровнем содержания бромид-ионов (6-10 $кг/м^3$), обосновано использование метода паровой десорбции, включающего окисление бромид-ионов до элементного брома в рассоле, отгонку элементного брома из рассола острым паром и конденсацию паров брома с получением жидкого брома марки «Б».

По совокупности показателей окисление бромид-ионов до Br_2 целесообразно проводить прямым электролизом рассола в бездиафрагменном электролизере. Образования на катоде осадков в виде $Mg(OH)_2$ и $CaCO_3$ можно практически избежать путем их перевода в растворимые оксихлориды при взаимодействии с анодным хлором по реакции:

$2Mg(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow MgCl_2 + Mg(OCl)_2 + 2H_2O$ (32)

$2CaCO_3 + Cl_2 \rightarrow CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2CO_2$ (33)

При этом вероятность осадкообразования и глубина окисления бромид-ионов напрямую зависят от интенсивности выделения анодного хлора, скорости рассола в межэлектродном пространстве, величины межэлектродного расстояния и глубины подкисления. Оптимальными параметрами ведения данного процесса являются: межэлектродные расстояния $\delta = 12$ мм, плотность тока $i = 10$ А·дм$^{-2}$, линейная скорость потока рассола в межэлектродном пространстве $W = 0{,}4$ см·с$^{-1}$, минимальный избыток окислителя (хлора) 0,5 эквивалента на эквивалент брома.

В отсутствии подкисления максимально достигаемая степень окисления бромид-ионов в элементарный бром составляет 90% за счёт образования в рассоле наряду с Br_2 различных оксигалогенидов (BrO^-, BrO_3^-, ClO_3). Однако на операции паровой десорбции брома при нагревании рассола образовавшиеся оксигалогениды, разлагаясь, повышают в конечном итоге выход элементарного брома до 98-99%. Подкисление исходного рассола перед бездиафрагменным электролизом из расчёта 0,1 г-экв. HCl на 1 дм^3 рассола обеспечивает степень электрохимического окисления бромид ионов в Br_2 до 99% за счёт снижения вероятности протекания побочных анодных процессов.

В качестве альтернативного варианта окисления бромид-ионов в Br_2 разработаны технология и аппаратурное оформление процесса окисления бромид-ионов хлор-газом, производимым методом диафрагменного электролиза раствора поваренной соли с использованием диафрагм из пористого поливинилхлорида типа «Винипор» и окиснорутениевых анодов (ОРТА).

Разработанная технология получения брома марки «Б» из поликомпонентных рассолов хлоридного кальциевого типа (нетрадиционного ЛГМС) защищена патентом РФ и положена в основу технологического регламента для проектирования пилотного производства брома из природного рассола Знаменского месторождения Иркутской области. Кроме того полученные при выполнении данного раздела диссертационной работы результаты позволили разработать типовые модули электрохимического получения хлор-газа производительностью 0,5-4,0 кг/ч из раствора поваренной соли и наладить их выпуск силами ЗАО «Экостар-Наутех». Такие модули находят применение не только в процессах извлечения брома из различных бромоносных рассолов , но и для обеззараживания водных сред на объектах коммунального хозяйства.

Уникальность вещественного состава высокоминерализованных поликомпонентных рассолов хлоридного кальциевого типа с содержащих бром в сочетании с литием позволяет производить в качестве одного из продуктов LiBr, концентрированные растворы которого могут быть получены методом ионного обмена на катионите КУ-2-8чс в H^+-форме, с использованием в качестве исходного сырья очищенного от примесей первичного литиевого концентрата и раствора бромистоводородной кислоты, произведенной путём гидролиза брома в присутствии сильного восстановителя – гидразина.

Оптимальными условиями ведения операции перевода катионита из H^+ - формы в Li^+ - являются: комнатная температура; линейная скорость движения потока первичного литиевого концентрата (концентрация LiCl 8-10 г·л$^{-1}$) через слой катионита 15 м·ч$^{-1}$. При этом обеспечивается достижение динамической емкости катионита по литию 1,6 г-экв.·л$^{-1}$ при высоте зоны массопередачи 0,64 м и скорости движения

фронта сорбции 0,6 м·ч$^{-1}$. Для обеспечения полной регенерации катионита (степень десорбции лития не ниже 99%) при максимально достигаемой концентрации LiBr (175-185 кг/м^3) в выводимом регенерате (степень отработки регенерационного раствора не ниже 96,5%), операцию десорбции лития следует проводить в ступенчато-противоточном режиме (количество ступеней – 3) 2,0 – 2,2 N раствором HBr при Ж : Т = 1 на каждой из ступеней. Получаемый в качестве побочного продукта раствор HCl используют для подкисления рассола на операции электрохимического окисления Br^- в Br_2. Разработанная технология получения LiBr из ЛГМС защищена патентом РФ.

Первичными магниевыми продуктами, получаемыми из поликомпонентного ЛГМС хлоридного кальциевого типа, являются различные магнезии (MgO) и бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Производство магнезии, соответствующей ГОСТ 1216-87, осуществляется осаждением $Mg(OH)_2$ известковым или известково-доломитовым молоком из разбавленного в два раза и очищенного от железа (аэрацией воздухом и последующей фильтрацией) рассола с добавкой полиакриламида (6 г ПАА на 1 кг $Mg(OH)_2$), 3-х кратной промывкой репульпированного осадка $Mg(OH)_2$ пресной водой (Ж : Т = 3) с обязательным отжимом и пятиступенчатой противоточной карбонизацией отмытого и репульпированного осадка $Mg(OH)_2$ углекислым газом до перевода его в растворимый $Mg(HCO_3)_2$. При объемной скорости подачи CO_2 по отношению к объемной скорости подачи пульпы равной 1, степень перехода магния в раствор составляет 98%, степень освоения CO_2 – 80%. Раствор $Mg(HCO_3)_2$ нагревают до 60^{o}C и осаждают магний в виде его основного карбоната $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$, после сушки и прокалки которого при t = 800^{o}C получают MgO. Прокалка произведённого по данной технологии оксида магния при t = 1600^{o}C позволяет получать периклазовый порошок, соответствующий ГОСТ 13236-93.

Производство бишофита осуществляют карбонизацией пульпы, полученной смешиванием осветленного хлоридного маточного раствора $CaCl_2$ операции известкового осаждения магния из рассола и промытого осадка $Mg(OH)_2$, взятых в стехиометрических количествах, отделением от раствора образующегося осадка $CaCO_3$, упариванием полученного раствора $MgCl_2$ с последующей кристаллизацией $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Разработанная технология получения магниевых продуктов из поликомпонентного нетрадиционного ЛГМС защищена патентом РФ.

Глава 7 посвящена разработке технологических процессов попутного извлечения лития, брома, йода и стронция из нецелевого ЛГМС, представленного природными минерализованными водами (подтоварной и сеноманской) Западной Сибири, которые, в свою очередь, являются целевым сырьем в технологии получения концентрированных солевых растворов, широко используемых в качестве тампонажных жидкостей при ремонте нефтяных скважин нефтедобывающих предприятий.

Для получения тампонажных рассолов обосновано использование метода электродиализного концентрирования сеноманской и подтоварной минерализованных вод. Поскольку наибольшую опасность при электродиализном концентрировании представляет блокирование поверхности мембран, во-первых, за счет высокой вероятности попадания на них содержащихся в потоках минерализованных вод примесей в виде диспергированной органики и нерастворимой неорганической дисперсной фазы, во-вторых, за счёт отложения осадков $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, Fe_2O_3 образование которых возможно в камерах электродиализных аппаратов в процессе их работы, минерализованные воды предварительно должны быть очищены от примесей. С учётом того,

что отличие подтоварной воды от сеноманской заключается в дополнительном содержании в качестве примеси органической фазы, представленной нефтепродуктами, помимо удаления из неё растворенных газов, железа и нерастворимой неорганической дисперсной фазы, подтоварная вода должна быть очищена от нефтепродуктов. В соответствии с принятым в отечественной и международной практике понятиями под термином «нефтепродукты» при анализе вод понималась сумма неполярных и малополярных соединений, растворимых в гексане (т.е. сумма алифатических, алициклических и ароматических углеводородов). Определение проводили арбитражным гравиметрическим методом с последующей экстракцией пробы четыреххлористым углеродом и гексаном. Содержание органических восстановителей (показатель ХПК) определяли арбитражным методом бихроматного окисления в присутствии сульфата серебра в качестве катализатора.

Требуемые для электродиализного концентрирования сеноманской воды параметры достигаются в результате её очистки, включающей следующие последовательные технологические операции: отстаивание и дегазацию (осаждение основного количества дисперсной фазы, удаление метана), аэрацию атмосферным воздухом (удаление сероводорода, углекислого газа окисление железа), фильтрацию. В свою очередь, требуемые параметры очистки подтоварной воды были достигнуты путем следующей последовательности выполнения технологических операций: напорной флотации (противоточная аэрация) с возвратом обогащенного нефтепродуктами верхнего слива в хранилище, осветления нижнего слива, фильтрации осветленной фазы с использованием в качестве фильтрующего материала иглопробивного нетканого лавсанового материала типа «Дорнит».

По результатам лабораторных экспериментальных исследований были определены оптимальные параметры технологических операций, составляющих основу процессов очистки минерализованных вод. Исследования по концентрированию очищенных от примесей минерализованных вод показали, что в области значений плотности тока, близких к 5,0 $А \cdot дм^{-2}$, наблюдается выпадение осадка $CaCO_3$ на анодных сторонах анионообменных мембран, вызванное разложением бикарбонат-ионов в примембранных слоях по схеме $HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-}$. Для предотвращения осадкообразования в процессе электродиализного концентрирования минерализованных вод Западной Сибири обоснована необходимость их подкисления до pH = 5,5 - 6,0.

Достижение максимальной производительности процесса электродиализного концентрирования – опреснения при минимальных затратах энергии обеспечивается за счёт организации ступенчатого циркуляционно-проточного режима обработки минерализованных вод с понижением плотности тока по ступеням. Для подкисления очищенных минерализованных вод перед их концентрированием разработан процесс получения кислоты из диализата первой ступени концентрирования – опреснения путем его электродиализной конверсии в 3-х трактном конвертере с использованием, наряду с мембранами МК-40 и МА-40, биполярных мембран МБ-1. Щёлочь, производимая при конверсии наряду с кислотой, используется на операциях водоочистки в качестве подщелачивающего агента. Количественный вещественный состав рассолов, полученных электродиализным концентрированием минерализованных вод Западной Сибири, представлен в таблице 5.

Разработанная и защищенная патентом РФ технология переработки минерализованных вод Западной Сибири в тампонажные рассолы которая была проверена на сеноманской воде в производственных условиях на промплощадке месторождения

Таблица 5

Характеристика состава рассолов, полученных из минерализованных вод Тюменского месторождения АО «Черногорнефть» методом электродиализного концентрирования-опреснения

Содержание основных компонентов, г·л$^{-1}$	Наименование воды (рассола)			
	Сеноманская вода	Рассол на основе сеноманской воды	Подтоварная вода	Рассол на основе подтоварной воды
LiCl	0,0024	0,0210	0,0236	0,1890
NaCl+KCl	16,7	159,1	21,6	175,4
$MgCl_2$	0,71	7,12	0,12	1,16
$CaCl_2$	2,22	24,30	2,05	17,80
$SrCl_2$	0,093	0,980	0,720	6,100
Br	0,040	0,370	0,018	0,139
I	0,020	0,170	0,007	0,048
SO_4	0,003	0,030	0,001	0,009
Сумма солей	19,8	192,1	24,5	200,9
Кратность концентрирования	1,0	9,7	1,0	8,2
Показатель R	-	3207	-	325

«Тюменское» АО «Черногонефть» на опытно-промышленной установке, разработанной специалистами ЗАО «Экостар-Наутех». Полученные при испытаниях результаты полностью подтвердили результаты лабораторных исследований и показали высокую эффективность разработанной технологии. Суммарные энергозатраты на производство из сеноманской воды 1 м^3 рассола плотностью 1110 кг/м^3 составили 62 кВт·ч, потребление воды составило 10 м^3. Генерируемый при этом диализат может быть переработан в воду питьевого качества.

Первичные литиевые концентраты, полученные сорбционным обогащением по литию тампонажных рассолов, произведённых из минерализованных вод Западной Сибири, имеют состав (табл. 6), позволяющий классифицировать их как хорошо концентрируемое по литию ЛГМС, и они могут быть использованы в качестве сырья для получения литиевых продуктов по технологиям, подробно описанным в главах 4 – 5, а уровень содержания в них йода, брома и стронция позволяет получать из них в качестве товарных продуктов йод технический марки «А» (ГОСТ 545-76), бром марки «Б» и стронциевый концентрат.

Плотность тампонажных рассолов после извлечения из них лития, йода, брома и стронция практически не изменяется и эти рассолы могут успешно использоваться по прямому назначению.

Результаты проведённых лабораторных исследований и испытаний в производственных условиях послужили основой для разработки ЗАО «Экостар-Наутех» технологических регламентов на проектирование производственных комплексов, включающих станции получения тампонажных рассолов из минерализованных вод и предприятия по попутному извлечению из тампонажных рассолов ценных компонентов с получением в качестве товарных продуктов карбоната лития и (или) хлорида лития, йода, брома и стронциевого концентрата. Технико-экономическое обоснование строительства такого производственного комплекса на территории АО «Черногорнефть», выполненное ФГУП НГПИИ «ВНИПИЭТ» совместно с ЗАО «Экостар-Наутех» показало высокую экономическую эффективность данного комплекса.

Таблица 6

Количественные вещественные составы первичных литиевых концентратов, полученных обогащением по литию рассолов, произведённых электродиализным концентрированием минерализованных вод

Вид рассола	Содержание основных компонентов, г·л$^{-1}$								Показатель R
	LiCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	NaCl	$SrCl_2$	Br	I	SO_4	
Рассол из сеноманской воды	4,3	0,76	0,24	5,73	0,031	0,012	0,005	менее 0,201	0,47
Рассол из подтоварной воды	5,4	0,64	0,04	6,74	0,219	0,005	0,002	менее 0,001	0,40

В главе 8 изложены концепции комплексной переработки литиеносного гидроминерального сырья различного типа, разработанные автором на основе использования разработанной технологии обогащения ЛГМС по литию.

Предлагаемая последовательность переделов в концепции комплексной переработки целевого нетрадиционного ЛГМС хлоридного кальциевого типа, во-первых, позволяет весь добываемый поток рассола переработать в товарные продукты, исключив из технологического процесса операцию закачки в пласт неосвоенного при извлечении лития потока рассола, во-вторых, обеспечивает на первом этапе переработки (при выделении $CaCl_2 \cdot 6H_2O$) обогащение рассола в 1,3 раза по литию и брому и в несколько меньшей степени по магнию, в-третьих, даёт возможность последовательно-параллельному функционированию технологических переделов и не исключает возможности их индивидуального ввода в эксплуатацию по мере готовности или при возникновении необходимости реорганизации производства в связи с изменением рыночного спроса на производимую продукцию. Экономическое обоснование целесообразности строительства производственного комплекса по переработке в различные товарные продукты поликомпонентного ЛГМС Ковыктинского месторождения Иркутской области в виде подземных природных рассолов хлоридного кальциевого вида, выполненное Институтом экономики и организации промышленного производства СО РАН совместно с ЗАО «Экостар-Наутех», показало высокую эффективность предлагаемой концепции комплексной переработки ЛГМС данного типа. Окупаемость вложенных в проект средств в случае переработки в товарные продукты всего потока добываемого рассола (1900 тыс.м^3 в год) составляет не более 4-х лет.

Использование технологии обогащения целевого нетрадиционного ЛГМС хлоридно магниевого типа (озерные рассолы провинции Цинхай в Китае) позволяет осуществить комплексную переработку этого сырья в безотходном варианте. При этом место обогатительного передела в технологической схеме комплексной переработки ЛГМС данного типа определяется уровнем содержания лития в исходном рассоле. Обогащение рассола с низким содержанием лития целесообразно проводить на конечной стадии его комплексной переработки, когда в результате гелиоконцентрирования будут последовательно выделены все ценные компоненты (соли калия и магния), а концентрация хлорида лития повысится до максимального уровня (2,0 – 2,2 г/л). В случае использования рассола с высоким содержанием LiCl (2,0 г/л и выше) его обогащение по литию целесообразно проводить на начальной стадии комплексной переработки.

Переработка традиционного ЛГМС хлоридного натриевого типа (салары пустыни Атакама), основанная на использовании технологии сорбционного обогащения

по литию, позволяет существенно повысить экологические и технико-экономические показатели действующих производств компаний «Foote Mineral» и «Minsal», во-первых, за счёт обеспечения возможности реализации безотходной схемы переработки, во-вторых, за счёт сокращения капитальных затрат и эксплутационных расходов путём снижения на 85% потока рассола, используемого для получения литиевых продуктов, в третьих, за счёт снижения уровня примесей и повышения содержания LiCl в хлоридном литиевом концентрате, поступающем на получение Li_2CO_3.

Концепция комплексной переработки нецелевого ЛГМС предусматривает производство тяжёлых рассолов, широко применяемых нефтедобывающими предприятиями для ремонта нефтяных скважин, из сеноманской и подтоварной минерализованных вод путём их электродиализного концентрирования с попутным извлечением из производимого тампонажного рассола ценных компонентов и получением товарных продуктов в виде хлорида лития, йода, брома и стронциевого концентрата. Наряду с обеспечением высокой рентабельности данного производственного комплекса, предлагаемая концепция переработки нецелевого ЛГМС позволяет избегать засоления недр Западносибирского региона привозной солью традиционно используемой нефтедобывающими предприятиями для производства тяжёлых рассолов.

Основные выводы

1. Впервые предложена классификация мировых запасов литиеносного гидроминерального сырья (ЛГМС) по признаку, характеризующему способность ЛГМС к безреагентному концентрированию по литию. Согласно предложенной классификации сырье, способное безреагентно концентрироваться по литию до содержания 10 кг/м^3 и выше, классифицировано как хорошо концентрируемое традиционное ЛГМС, составляющее основу современного литиевого производства за рубежом. Сырьё, концентрируемое по литию до содержания не выше 1,5 кг/м^3 и неконцентрируемое по литию вообще, классифицировано как нетрадиционное ЛГМС, отношение суммарной концентрации щелочноземельных элементов и магния к концентрации лития (R) в котором, как правило превышает 100.

2. Для вовлечения нетрадиционных ЛГМС в литиевое производство в качестве конкурентноспособной сырьевой базы предложено его обогащение по литию, основанное на использовании селективного к литию, обратимого неорганического сорбента – хлоросодержащей разновидности двойного гидроксида алюминия, лития, отвечающей формуле $[LiAl_2(OH)_6]Cl{\cdot}mH_2O$ (ДГАЛ-Cl), с получением в качестве первичного литиевого концентрата водных растворов LiCl с показателем R < 15, пригодных для дальнейшего глубокого концентрирования по литию.

3. По результатам сравнительной апробации известных способов получения порошкаДГАЛ-Cl впервые теоретически обоснован прямой его синтез путем взаимодействия водного раствора хлорида алюминия с гидроксидом или карбонатом лития и экспериментально изучены процессы взаимодействия в системах $AlCl_3 – LiOH – H_2O$ и $AlCl_3 – Li_2CO_3 – H_2O$. Показано, что в обоих случаях конечным продуктом является твёрдая фаза соединения $[LiAl_2(OH)_6]Cl\ mH_2O$ дефектной структуры. В случае использования гидроксида лития взаимодействие протекает по одностадийному механизму, а в случае использования карбоната лития механизм взаимодействия двухстадийный, с образованием дисперсной фазы $Al(OH)_3$ на первой стадии. Установлена общая закономерность образования при взаимодействии водорастворимых солей алюминия с гидроксидом лития твёрдой фазы двойного гидроксида алюминия и ли-

тия, отвечающей общей формуле $[LiAl(OH)_6]_z^{+1} \cdot X^{-z} \cdot mH_2O$ (X– анион типа Cl^{-1}, SO_4^{-2}, NO_3^{-1} и т.п.; Z - валентность аниона) На основании результатов исследований разработаны новые способы синтеза ДГАЛ-Cl, защищенные патентами Р.Ф. Изучены сорбционно-десорбционные свойства ДГАЛ-Cl, полученного новыми способами. Разработаная технология синтеза порошка ДГАЛ-Cl положена в основу предприятия, производящего сорбент ДГАЛ-Cl (г. Фошань, пр. Гуандун, Китай), построенного по проекту ЗАО «Экостар-Наутех».

4. Экспериментально исследован процесс экструзионного гранулирования порошка ДГАЛ-Cl с использование поливинилхлоридной смолы (ПВХС) в качестве связующего и метиленхлорида (МХ) в качестве растворителя, установлен оптимальный состав пасты, подаваемой на экструзию. Изучены равновесие и динамика процесса абсорбции, выделяющихся при экструзии паров МХ маслом ХФ22С-16 на насадке из колец Рашига, определены оптимальные параметры его ведения. Исследован процесс термической десорбции МХ из отработанного абсорбента в режиме его плёночного течения по нагретой поверхности с одновременной конденсацией абсорбированных паров МХ. Разработанная технология получения гранулированного ДГАЛ-Cl с рекуперацией МХ, реализована на предприятии по производству гранулированного сорбента в Китае (г. Фошань). Разработана, изготовлена и внедрена в производство передвижная установка рекуперации МХ из отработанных масел холодильных агрегатов предприятий торговли г. Новосибирска.

5. Впервые дано химическое описание процесса безреагентного сорбционного обогащения ЛГМС, на основании которого экспериментально оптимизированы условия ведения связанных в единый цикл технологических операций: селективной сорбции хлорида лития из рассола; удаления рассола из зернистого слоя сорбента; десорбции хлорида лития с насыщенного сорбента с получением первичного литиевого концентрата. Показано влияние размера частиц ДГАЛ-Cl в гранулах и размера гранул сорбента на гидродинамический режим и массообменные показатели процесса обогащения. Изучено влияние на массообменные показатели температуры, концентрации LiCl в жидких фазах, соотношения жидкой и твёрдой фаз, исходного состояния сорбента в условиях контакта фаз. Получены зависимости гидродинамического сопротивления слоя гранулированного сорбента от размера гранул и линейной скорости движения рассола. Обосновано проведение процесса сорбционного обогащения в ступенчато- противоточном режиме. Разработана технологическая схема процесса обогащения и её аппаратурное оформление в виде сорбционно-десорбционных комплексов с движущимся и неподвижным слоем гранулированного сорбента. Проведена укрупненная и опытно-промышленная проверка технологии с использованием ЛГМС хлоридного кальциевого и хлоридного магниевого типов. Испытания технологии показали её применимость к ЛГМС любого вида с получением первичного литиевого концентрата стабильного состава, показатель R в котором не превышает 15. На технологию безреагентного обогащения ЛГМС, защищенную патентом РФ, подана международная заявка.

6. Предложена концепция переработки производимых из ЛГМС первичных литиевых концентратов в товарные литиевые продукты. Разработаны теоретические основы процесса получения комплексных литийфторсодержащих добавок (КЛФД) для модификации электролита в производстве алюминия в виде смеси фторидов лития, магния, кальция, получившие экспериментальное подтверждение. Оптимизированы условия получения фторида и карбоната литии, а так же безводного хлорида

лития из кристаллогидрата $LiCl \cdot H_2O$ с использованием известных и вновь разработанных способов. Разработаны методы очистки первичных и вторичных литиевых концентратов от примесей, обеспечивающие производство товарных литиевых продуктов высокого качества. Все технологии получения литиевых продуктов из ЛГМС защищены патентами РФ. Разработан технический проект строительства в Китае опытно-промышленного предприятия по производству карбоната лития из ЛГМС хлоридного магниевого типа производительностью 800 тонн в год.

7. Впервые разработаны теоретические основы и способ получения безнатриевого карбоната лития с использованием в качестве осадителя углеаммоннийной соли. Экспериментально изучено взаимодействие в системе $LiCl – NH_4HCO_3 – H_2O$. Определены оптимальные параметры технологических операций и разработана технологическая схема получения безнатриевого карбоната лития чистотой не ниже 99,6 %. Технология защищена патентом РФ.

8. Разработаны теоретические основы процесса получения моногидрата гидроксида лития из вторичного литиевого концентрата методом мембранного электролиза раствора LiCl с одновременной утилизацией хлора и экспериментально оптимизированы условия ведения технологических операций, составляющие основу данного процесса. Для определения оптимальных условий абсорбции анодного хлора изучены взаимодействия в системах: $Cl_2 – (NH_{2)2}CO – H_2O$ и $Cl_2 – (NH_2)_2CO – Li_2CO_3 – H_2O$ в динамических условиях. Установлены механизмы взаимодействия, оптимизированы режимы и параметры процессов абсорбции хлора. Разработана технология и аппаратурное оформление процесса получения $LiOH \cdot H_2O$ марки ЛГО-1 из хлоридных концентратов сорбционного обогащения ЛГМС, защищенная патентом РФ. Применительно к производству металлического лития разработана технология утилизации анодного хлора путем абсорбции водной пульпой Li_2CO_3 в присутствии карбамида , защищенная патентом РФ. Разработана проектная документация на строительство в Иркутской области опытно-промышленного предприятия по производству $LiOH \cdot H_2O$ из рассолов хлоридного кальциевого типа производительностью 800 тонн в год.

9. Разработаны теоретические основы и способ производства $LiOH{\cdot}H_2O$ из карбоната лития мембранным электролизом сульфата лития, получаемым путём растворения Li_2CO_3 в серной кислоте, генерируемой на аноде в ходе электрохимической конверсии. Оптимизированы условия ведения технологических операций получения моногидрата гидроксида лития марки ЛГО-1 из Li_2CO_3, разработаны технология производства $LiOH{\cdot}H_2O$ и её аппаратурное оформление, защищенные патентом РФ.

10. Обоснована целесообразность комплексной переработки поликомпонентных рассолов хлоридного кальциевого типа с получением наряду с литиевыми продуктами широкого ассортимента товарной продукции: хлорида кальция, брома и бромпродуктов, различных видов магнезий и бишофита. Разработана технология получения противогололёдного материала путём частичного обезвоживания кристаллогидрата $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, самопроизвольно кристаллизующегося из рассола при подъёме на поверхность с последующим гранулированием. Технология защищена патентом РФ. С использованием разработанной технологии организованно пилотное производство гранулированного хлорида кальция на Знаменском месторождении рассолов (Иркутской обрасти).

11. Разработана технология получения из ЛГМС хлоридного кальциевого типа жидкого брома марки Б в качестве первичной бромной продукции. Технология реализуется путём прямого электролиза рассола, сопровождающегося окислением бро-

мид-ионов анодным хлором до элементного брома, с последующей паровой десорбцией брома и конденсацией его паров. Способ и аппаратура разработанной технологии запатентованы. В качестве альтернативного варианта получения брома предложено проводить окисление бромид-ионов анодным хлором, получаемым электролизом поваренной соли в диафрагенном электролизёре конструкции ЗАО «Экостар-Наутех». Типовая промышленная установка получения хлора и хлорсодержащих окислителей с использованием диафрагментарного электролиза раствора хлорида натрия опробована в промышленном масштабе на очистных сооружениях ФГУП «НЗИВ» (г. Искитис Новосибирская область) и может быть рекомендована для обеззараживания различных водных объектов на предприятиях коммунального хозяйства. Способ и установка по получению хлора и хлоросодержащих окислителей защищены патентом РФ.

12. Впервые предложено производить бромид лития по технологии, основанной на сорбции ионов лития катионитом КУ-2-8чс в H^+ - форме из очищенного от примесей первичного литиевого концентрата с последующей десорбцией лития раствором бромистоводородной кислоты, получаемой взаимодействием выделенного из рассола брома с гидразином. Экспериментально оптимизированы условия ведения технологических операций. Разработанная технология получения LiBr защищена патентом РФ.

13. Обоснована целесообразность использования природных рассолов хлоридного кальциевого типа в качестве сырья для получения различных сортов магнезии (MgO) и бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Разработана и защищена патентом РФ технология получения этих продуктов из рассолов хлоридного-кальциевого типа с использованием известных и вновь разработанных приемов. Производство магниевых продуктов из природных поликомпонентных рассолов хлоридного кальциевого типа наряду с другими продуктами позволяет реализовать комплексную переработку ЛГМС данного типа в безотходном варианте.

14. Разработана технология получения тампонажных (тяжёлых) солевых растворов для ремонта нефтяных скважин и воды хозпитьевого качества из нецелевого ЛГМС – минерализованных вод Западной Сибири (сеноманской и подтоварной), основанная на их электродиализном концентрировании-опреснении. Обоснована целесообразность двуступенчатого электродиализного концентрирования-опреснения минерализованных вод после их очистки от примесей, отрицательно влияющих на процесс электродиализа (ионы кальция, магния, органические примеси). Показано, что нецелевое литийсодержащее сырьё после его концентрирования имеет может использоваться для попутного извлечения лития, брома, йода и стронция с использованием разработанных и известных решений. Способ получения тампонажных растворов и его аппаратурное оформление защищены патентом РФ. На основании результатов проведенной опытно-промышленной проверки экономически обоснована целесообразность строительства промышленных комплексов по получению тампонажных рассолов и пресной воды с попутным извлечением ценных компонентов на территориях нефтедобывающих предприятий с использованием предлагаемой технологии.

15. На основе использования приёма сорбционного безреагентного обогащения ЛГМС разработаны концепции комплексной переработки различных видов целевого и нецелевого литийсодержащего гидроминерального сырья России и Китая. Показана возможность распространения разработанной технологии на сырьевые источники (рассолы, салары) американского континента. По результатам выполненного технико-

экономического обоснования показана целесообразность строительства на территории Иркутской области предприятий по комплексной переработке ЛГМС, представленного подземными поликомпонентными рассолами хлоридного кальциевого типа.

Основные результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в следующих работах

1. Пат. № 2050330 РФ. Способ селективного извлечения лития из рассолов и установка для его осуществления./ Рябцев А.Д., Менжерес Л.Т., Коцупало Н.П., Гущина Е.П., Стариковский Л.Г. Заявл. 16.02.93. Опубл. 20.12.95. Бюл. №35,
2. Пат. № 2090251 РФ. Электроионитная установка ./ Рябцев А.Д., Стариковский Л.Г. Заявл. 06.03.93. Опубл. 20.09.97. Бюл. №26
3. Пат. № 2077156 РФ. Способ получения литийсодержащего глинозема./ Менжерес Л.Т., Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Заявл. 15.03.94. Опубл. 10.04.97. Бюл. №10,
4. Пат. № 2090503 РФ. Способ получения лития и его солей. // Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. , Цхай А.А., Менжерес Л.Т., Жеребилов А.Ф. Заявл. 06.09.94. Опубл. 20.09.97. Бюл. №26.
5. Пат. № 2173405 РФ. Способ получения алюмината лития.// Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Титаренко В.И., Рябцев А.Д. Заявл. 09.07.97. Опубл. 10.10.2000. Бюл. №28.
6. Kotsupalo N.P., Menzheres L.T., Ryabtsev A.D. Mechanochemical synthesis of sorbents and their practical application // 2-nd International Conference of mechanochemistry and Mechanical Actiuation , Novosibirsk, 1997.
7. Пат. № 2157347 РФ. Способ получения тампонажных растворов из природных минерализованных вод и установка для его осуществления.// Рябцев А.Д., Цхай А.А., Маликов В.Ф., Титаренко В.И.. Заявл. 21.10.98. Опубл. 10.10.2000. Бюл. №28.
8. Пат. № 2193008 РФ. Способ получения гидроксида лития и установка для его осуществления.// Рябцев А.Д.,Коцупало Н.П., Кишкань Л.Н., Титаренко В.И., Менжерес Л.Т.. Заявл. 25.03.98. Опубл. 20.11.2002. Бюл. №32.
9. Пат. № 2205796 РФ. Способ получения бромистого лития .// Рябцев А.Д., Менжерес Л.Т., Коцупало Н.П., Мамылова Е.В., Вахромеев А.Г.. Заявл. 30.03.98. Опубл. 10.06.2003. Бюл. №16.
10. Пат. № 2157338 РФ. Способ получения гидроксида лития высокой степени чистоты.// Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Кишкань Л.Н. Заявл. 01.09.98. Опубл. 10.10.2000. Бюл. №18.
11. Пат. № 2157339 РФ. Способ получения бромистого лития из рассолов.// Рябцев А.Д., Серикова Л.А., Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т. Заявл. 15.09.98. Опубл. 10.10.2000. Бюл. № 28.
12. Пат. № 2171862 РФ. Способ извлечения брома из бромсодержащих растворов и установка для его осуществления.// Рябцев А.Д., Гущина Е.П., Коцупало Н.П.., Шинкаренко П.И., Титаренко В.И., Вахромеев А.Г., Егоров О.А. Заявл. 25.12.98. Опубл. 10.08.01. Бюл. № 36.
13. Пат. № 2184704 РФ. Способ получения Li – содержащих фтористых солей для электролитического производства алюминия./ Рябцев А.Д., Серикова Л.А., Коцупало Н.П., и др. Заявл. 26.02.99. Опубл. 10.07.02. Бюл. № 19
14. Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д. Концепция комплексного использования рассолов хлоридного кальциевого типа. // Химия в интересах устойчивого развития-1999- №7 - С.57 - 66.

15. Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д. Выбор комплексной технологии для переработки рассолов хлоридного кальциевого типа. // Химия в интересах устойчивого развития-1999- №7 - С.157 – 176
16. Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В., Рябцев А.Д. Способы получения сорбента $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}mH_2O$ для извлечения лития из рассолов.// Химия в интересах устойчивого развития-1999- №7 - С.249 – 257
17. Рябцев А.Д., Менжерес Л.Т., Коцупало Н.П., Серикова Л.А. Получение гранулированного сорбента на основе $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}mH_2O$ безотходным способом.// Химия в интересах устойчивого развития-1999- №7 - С.343 – 349.
18. Ягольницер М.А., Ситро К.А., Рябцев А.Д. Рынок лития – перспективы на современном этапе. // ЭКО -1999- №5 - С.138 - 154.
19. Ryabtsev A.D., Kotsupalo N.P., Titarenko V.I., I.K.Igumenov and so all Development of Artesian and surface waters of Sea type // Abstrects Desalination strategies in south Mediterranean countries. Sept. 2000 Jerba. Tunisia.
20. Ryabtsev A.D., Kotsupalo N.P., Menzheres L.T. Electrochemical synthesis the sarbents for recovery lithium from brines // Тезисы докладов 7-го Международного Фрумкинского симпозиума « Фундаментальная электрохимия и электрохимические технологии. М. -2000 г.
21. Ryabtsev A.D., Kotsupalo N.P., Menzheres L.T. Problems of transfer in electrochemical technology of obtaining lithium chloride and hydroxide from brines.// Тезисы докладов 7-го Международного Фрумкинского симпозиума « Фундаментальная электрохимия и электрохимические технологии. М. -2000 г.
22. Коцупало Н.П., Кишкань Л.Н., Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д. Получение хлорида и гидроксида лития из природных рассолов. // Химия в интересах устойчивого развития-2001- №9 - С.61 – 69.
23. Вахромеев А.Г., Карпов С.И., Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Перспективы использования добавок лития и магния в отечественной алюминиевой промышленности // Сб. Проблемы и перспективы социально-экономического развития и правового регулирования в Иркутском регионе. Изд. ИГЭА. Иркутск-2001-С.14-20.
24. Ryabtsev A.D., Kotsupalo N.P., Titarenko V.I., I.K.Igumenov and so all Set up involving electrodialysis for production of drinking guality water from artesian water with salt content up to 8 kg/m^3 with productivity up to 1 m^3/h. //Desalination – 2001 – 136 – p.333-336.
25. Ryabtsev A.D., Kotsupalo N.P., Titarenko V.I., I.K.Igumenov and so all.Development of a two – stage electrodialysis set - -up for economical desalination of sea – type artesian and surface water. //Desalination – 2001 – 137 – p.207-214.
26. Ryabtsev A.D., Igumenov I.K., Gelfond N.V., Galkin P.S. and so all. Corrosion teasting of platinum metals CVD coated titanium anodes in seawater- simulated solution. //Desalination – 2001 – 136 – p.273-280.
27. Рябцев А.Д., Вахромеев А.Г., Коцупало Н.П., и др. Перспективы использования литиевых и магниевых продуктов, полученных из отечественного гидроминерального сырья, в металлургии легких металлов.// Тез. докл. Международной конф. « Металлургия легких металлов на рубеже веков. Современное состояние и стратегия развития» Санкт-Петербург -2000-С.147.
28. Рябцев А.Д., Серикова Л.А., Мамылова Е.В., Немков Н.М., Менжерес Л.Т. Хлорирование пульпы карбоната лития в присутствии карбамида. // Химия в интересах устойчивого развития-2001- вып.9 - С.71 – 78..

29. Пат. № 2186729 РФ. Способ получения хлорида лития ./ Рябцев А.Д., Серикова Л.А., Коцупало Н.П., Немков Н.М и др. Заявл. 09.11.01. Опубл. 10.08.02. Бюл. № 22
30. PCT/DE 01/04062. Способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из рассолов и установка для его осуществления./ Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Серикова Л.А., Мамылова Е.В., Титаренко В.И., Тен А.В. Заявл. 25.10.01.
31. PCT/DE 01/04061. Способ получения хлорида лития из растворов и установка для его осуществления./ Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Титаренко В.И., и др. Заявл. 25.10.01.
32. Пат. № 2205680 РФ. Способ рекуперации хлористого метилена и установка для его осуществления ./ Рябцев А.Д., Серикова Л.А., Титаренко В.И., Сударев С.В. Заявл. 04.01.01. Опубл. 10.06.03. Бюл. № 16.
33. Пат. № 2211803 РФ. Способ извлечения оксида магния из природных рассолов. // Рябцев А.Д., Вахромеев А.Г., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В., Коцупало Н.П. Заявл. 26.06.01. Опубл. 10.09.03. Бюл. № 25.
34. Пат. № 2196735 РФ. Способ получения моногидрата гидроксида лития высокой чистоты из материалов, содержащих Li_2CO_3.// Рябцев А.Д., Немков Н.М., Серикова Л.А., Коцупало Н.П., Сударев С.В., Мамылова Е.В., Титаренко В.И., Мухин В.В. Заявл. 20.07.01. Опубл. 20.01.03. Бюл. № 2.
35. Пат. № 2223142 РФ. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассола / Рябцев А.Д., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В., Коцупало Н.П. Заявл. 22.11.01. Опубл. 10.02.04. Бюл. № 23.
36. Ryabtsev A.D., Igumenov I.K. Electrodialysis unit for obtainning of high-gality water as applied to autonomous water supply of inhabited buildings.//Abstracts:Sixth APOM Topical Seminar Building and finishing materials: Standarts of XXI century. Novosibirsk-2001-p.141.
37. Вахромеев А.Г., Кузьмин С.В., Абалков А.Д., Данилов В.А., Рябцев А.Д. Опыт обеспечения экологической безопасности и безаварийного вскрытия и освоения высоконапорных рассольных горизонтов.// Разведка и охрана недр – 2001- №5 – С.43.
38. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П. Получение дешевых фтористых солей из природных рассолов с целью их применения в электролитическом производстве алюминия.//Сб. Актуальные научно-технические проблемы алюминиевой промышленности. Москва-2002.
39. Ryabtsev A.D., Titarenko V.I., Nemkov N.M., Kotsupalo N.P., Igumenov I.K. Abvantages of two-stage electrodialysis in comparison with the single-stage classic of sea –type water desalination . //Abstracts: Conference « Membranes in Drinking and industrial water production “ Germany –Sept/2002 –т.37-p.185-191.
40. Ryabtsev A.D., Menzheres L.N., Titarenko V.I., Nemkov N.M., Kotsupalo N.P. Electrodialysis Desalination of Industrial Lithium – containing Solutium for Reuse.//5-th Conference « Membranes in Drinking and industrial water production “ Germany –Sept /2002 –т.37-p.179-184.
41. Рябцев А.Д., Менжерес Л.Т., Тен А.В. Закономерности сорбции лития из рассола гранулированным сорбентом $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}mH_2O$ в динамических условиях.// ЖПХ-2002-т.75-Вып.7-С-1086-1091.

42. Пат. № 2234367 РФ. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассола / Рябцев А.Д., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В., Коцупало Н.П. Заявл. 15.12.02. Опубл. 20.08.04. Бюл. № 23.
43. Рябцев А.Д., Серикова Л.А., Коцупало Н.П., Вахромеев А.Г. Использование природных рассолов для получения фторида лития и литийсодержащих фтористых солей с целью применения в электролитическом производстве алюминия.//Цветная металлургия. Изв. Высш.учеб.заведений - 2003 - №4 – С.30-34.
44. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Кураков А.А., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Высокоминерализованные природные рассолы - сырье для получения магниевых продуктов.// Химия в интересах устойчивого развития – 2003- №11 – С.539-546.
45. Рябцев А.Д., Немков Н.М., Серикова Л.А., Коцупало Н.П., Сударев С.В. Получение брома из рассолов Сибирской платформы методом бездиаффрагменного электролиза.// Химия в интересах устойчивого развития – 2003- №11 – С.763-769.
46. Рябцев А.Д., Вахромеев А.Г., Коцупало Н.П. Высокоминерализованные рассолы -перспективное сырье для получения брома и бромпродуктов. //Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых -2003- №5 - С.105-113.
47. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Серикова Л.А.., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Технология совместного получения брома и бромида лития из бромоносных литийсодержащих рассолов. // ЖПХ-2003-т.76-Вып.12-С-1943-1947.
48. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П. Сорбционное извлечение лития из природных высокоминерализованных рассолов.//Химическая технология -2004-№6- с.4-16.
49. Рябцев А.Д. Перспективы получения брома из высокоминерализованных рассолов Восточной Сибири. //Химическая технология -2004- №5 - с.2-8.
50. Рябцев А.Д., Немков Н.М., Серикова Л.А., Коцупало Н.П. Получение высокочистого моногидрата гидроксида лития из технического карбоната лития методом мембранного электролиза. //ЖПХ- 2004 -т.77-Вып.7- С.1123-1131.
51. Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д., Мамылова Е.В. Закономерность взаимодействия солей алюминия с гидроксидом лития в водной среде. . //ЖНХ- 2004 -т.49-№6- С.890-894.
52. Рябцев А.Д. Гидроминеральное сырье – неисчерпаемый источник лития в XXI веке. // Известия Томского политехнического университета -2004- т.307- №7 - с.64-68.
53. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д., Кураков А.А., Серикова Л.А., Гущина Е.П. Комплексная переработка литиеносных бромсодержащих высокоминерализованных рассолов. // Известия ТПУ – 2004 – т.307 - №7 – С.70-75.
54. Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д., Мамылова Е.В. Селективный сорбент для извлечения лития из хлоридных высокоминерализованных рассолов. //Известия ТПУ – 2004 – т.307 - №7 – С.76-79.
55. Немков Н.М., Рябцев А.Д., Мухин В.В. Получение высокочистого моногидрата гидроксида лития из отходов различных производств. // Известия ТПУ – 2004 – т.307 - №7 – С.80-84.
56. Серикова Л.А.., Рябцев А.Д., Мухин В.В.Воспроизводство хлорида лития путем абсорбции анодного хлора водной суспензией карбоната лития в присутствии карбамида.// Известия ТПУ – 2004 – т.307 - №7 – С.85-87.
57. Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д., Мамылова Е.В.Синтез [$LiAl_2(OH)_6]Cl{\cdot}mH_2O$ при взаимодействии карбоната лития с растворами хлорида алюминия. // ЖНХ- 2004 – т.49-№12- С.1950-1954.

58. Пат. № 2277068 РФ. Способ получения литийсодержащих фтористых солей для электролитического производства алюминия. / Рябцев А.Д., Серикова Л.А., Коцупало Н.П., Сударев С.В., Мамылова Е.В., Дорофеев В.В., Беляев С.А. Заявл. 26.02.04. Опубл. 27.05.06. Бюл. № 15.
59. Баранов А.Н., Вахромеев А.Г., Коцупало Н.П., Рябцев А.Д., Янченко Н.И. Получение литиевых продуктов из Сибирских рассолов для экологизации производства алюминия. //Изд. Иркутского государственного технического университета – 2004 - 125 с.
60. Пат. № 2283283 РФ. Способ получения карбоната лития высокой чистоты из литиеносных хлоридных рассолов. // Титаренко В.И., Рябцев А.Д., Менжерес Л.Т., Коцупало Н.П., Кураков А.А., Гущина Е.П. Заявл. 30.12.04. Опубл. 10.09.06. Бюл. № 25.
61. Пат. № 2284298 РФ. Способ получения гранулированного хлорида кальция при комплексной переработке природных рассолов. / Рябцев А.Д., Коцупало Н.П.,Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В., Серикова Л.А., Гущина Е.П. Заявл. 30.12.04. Опубл. 10.09.06. Бюл. № 25.
62. Пат. № 2315132 РФ. Способ получения хлора и хлорсодержащих окислителей и установка для его осуществления. // Рябцев А.Д., Немков Н.М., Титаренко В.И., Мамылова Е.В. Заявл. 10.10.05. Опубл. 20.02.08. Бюл. № 2.
63. Рябцев А.Д. Разработка технологии обогащения гидроминерального сырья. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых -2005- №6 - С.89-99.
64. Рябцев А.Д., Немков Н.М., Титаренко В.И., Мамылова Е.В. и др. Разработка электролизной установки нового поколения для получения обеззараживающего агента питьевой воды мегаполисов и крупных промышленных центров.//Тезисы доклада II Международной научно-практической конференции «Решение водохозяйственных проблем в Сибирском регионе»-Новосибирск -2005.
65. Рябцев А.Д., Менжерес Л.Т., Кураков А.А., Гущина Е.П. О взаимодействии бикарбоната аммония с хлоридом лития. // Теоретические основы химической технологии – 2006 – т.40 -№6 – С.690-695.
66. Рябцев А.Д., Ягольницер М.А., Коцупало Н.П., Ляхов Н.З., Маркова В.М. Перспективы комплексной переработки литиеносных поликомпонентных рассолов России. //Минеральные ресурсы России – 2007 – №6 – С.44-50.
67. Рябцев А.Д. Особенности переработки нетрадиционного литийсодержащего гидроминерального сырья России. // Химическая технология – 2008 - №8 – с. 385-394.
68. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья.// Изд. « ГЕО» Новосибирск -2008-291 с.
69. Коцупало Н. П., Рябцев А.Д., Зырянова В.Н., Бердов Г.Н., Верещагин В.И. Магнезиальные вяжущие материалы из природных высокоминерализованных поликомпонентных рассолов. // Химическая технология-2010-т.11-№2-с.65-72.
70. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д., Болдырев В.В. Интеркаляционные процессы в сорбционной технологии извлечения лития из природных рассолов //Химическая технология-2011-т.1-№1-с.36-43.