

5. Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В., Рябцев А.Д. Способы получения сорбента  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  для извлечения лития из рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. — 1999. — Вып. 7. — С. 249–259.
6. Пат. 2028385 РФ. МПК<sup>7</sup> В01J 20/20, С01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов. / Н.П. Коцупало, Л.Л. Ситникова, Л.Т. Менжерес. Заявл. 25.05.92. Оpubл. 09.02.95. Бюл. № 4.
7. Пат. 2089500 РФ. МПК<sup>6</sup> С01F 7/04, С01D 15/00. Способ получения кристаллического алюмината / Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало. Заявл. 08.12.94. Оpubл. 10.09.97. Бюл. № 25.
8. Пат. 2113405 РФ. МПК<sup>6</sup> С01F 7/04, С01D 15/00. Способ получения алюмината лития / Н.П. Коцупало, Л.Т. Менжерес, В.И. Титаренко, А.Д. Рябцев. Заявл. 09.07.97. Оpubл. 10.10.2000. Бюл. № 28.
9. Пат. 2050184 РФ. МПК<sup>6</sup> С01J 20/20, 20/30. Способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из рассолов / Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало, Л.Б. Орлова. Заявл. 11.02.93. Оpubл. 20.12.95. Бюл. № 35.
10. Рябцев А.Д., Кишкань Л.Н., Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т. Получение хлорида и гидроксида лития из природных рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2001. — Вып. 9. — С. 61–69.
11. Пат. 2223142 РФ. МПК<sup>7</sup> В01J 20/20, С01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов / Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало. Заявл. 21.11.2001. Оpubл. 10.02.2004. Бюл. № 4
12. Полож. решение по заявке 2002133821 РФ. МПК<sup>7</sup> В01J 20/20, С01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов / Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало. Заявл. 05.12.2002
13. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Кураков А.А., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Высокоминерализованные рассолы — сырьё для получения магниевых продуктов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2003. — Вып. 11. — С. 539–546.
14. Пат. 2196735 РФ. МКИ<sup>7</sup> С01D 15/02, С25В 1/16, С01D 1/40. Способ получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих карбонат лития / А.Д. Рябцев, Н.М. Немков, Л.А. Серикова, В.И. Титаренко, С.В. Сударев. Заявлен 26.07.2001. Оpubл. 20.01.2003. Бюл. № 2.

УДК 546.623.34

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

Н.М. Немков, А.Д. Рябцев, В.В. Мухин

ЗАО "ЭКОСТАР-НАУТЕХ". г. Новосибирск  
E-mail: kotsu@mail.nsk.ru

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

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

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

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

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

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

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

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

лей может использоваться как соляная, так и серная кислоты. Полученные в результате кислотной обработки растворы литиевых солей могут быть переработаны в товарные литиевые продукты с использованием электрохимических методов [3–5]. Любые более концентрированные по литию твёрдые отходы после кислотной обработки легко перерабатываются содовым осаждением в карбонат лития. Однако, при этом получается карбонат лития низкой степени чистоты. По мнению авторов, для получения более чистых литиевых продуктов из литийсодержащих отходов и загрязнённых солей,

включая  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , целесообразно перерабатывать их в гидроксид лития, используя электрохимические методы, в частности, мембранный электролиз. Электрохимические способы конверсии карбоната лития в гидроксид имеют существенные преимущества по сравнению с химическими способами производства путём взаимодействия  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с известковым молоком [6], так как позволяют сразу, по более простой схеме, получить литиевую щелочь высокой чистоты при меньших потерях лития.

Однако конверсия  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в  $\text{LiOH}$  путём мембранного электролиза водного раствора карбоната

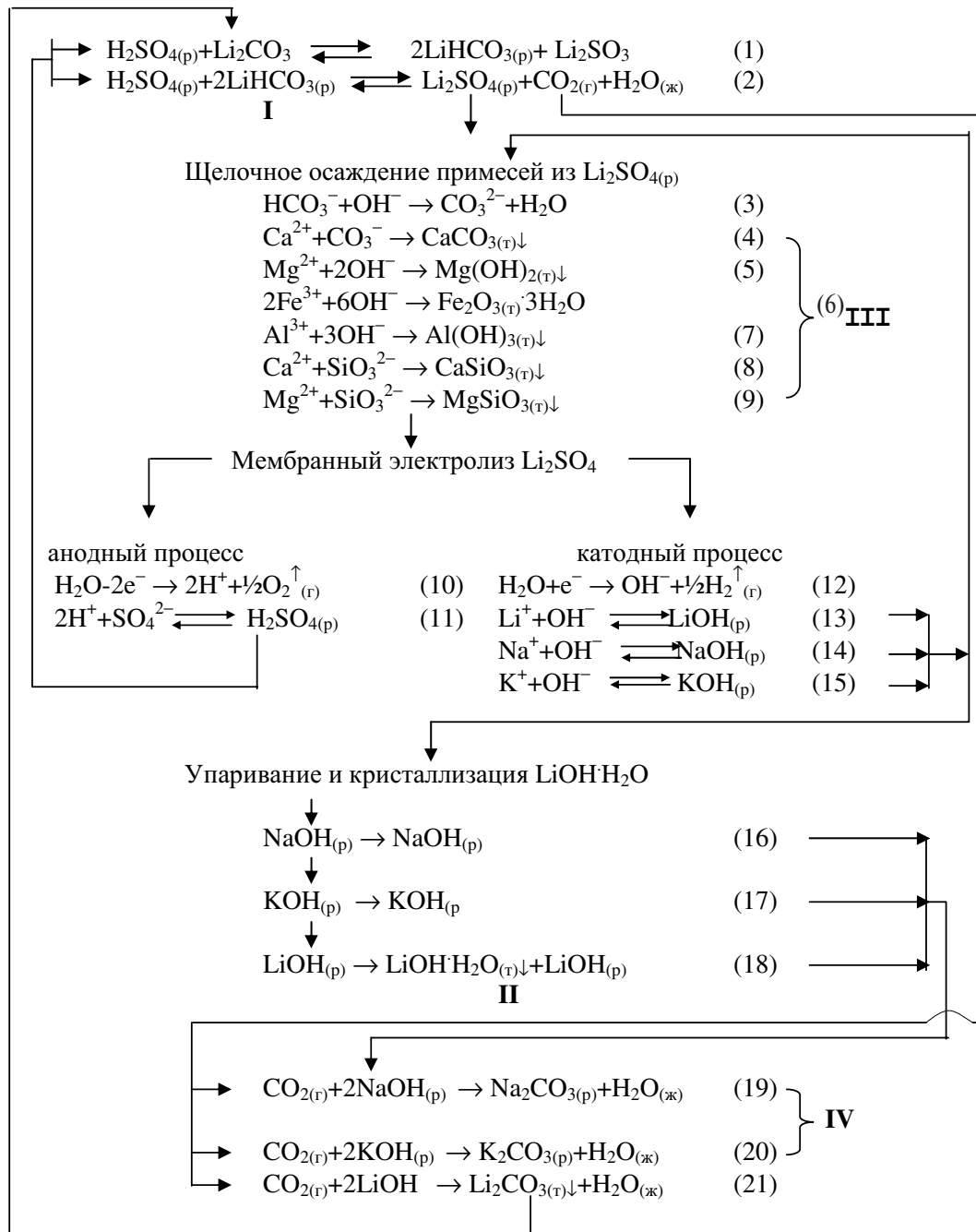


Рис. 1. Химическая схема получения высокочистого  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  из технического карбоната лития: I) исходное сырьё, II) получае-

лития не является оптимальным вариантом решения поставленной задачи. Низкая производительность и высокая энергоёмкость процесса электрохимической конверсии при использовании водного раствора карбоната лития, обусловленная низкой растворимостью карбоната лития в воде, являются существенными недостатками при организации крупномасштабного производства.

Устранить указанные недостатки можно путем предварительного перевода карбоната лития в его хорошо растворимую соль.

Для успешного решения поставленной задачи, наиболее приемлемой является соль сульфата лития, что объясняется не только его высокой растворимостью, но и в значительной степени положительной спецификой анодных процессов, протекающих при электролизе раствора  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

Основная анодная реакция при электролизе сульфатного раствора идет с образованием в качестве продуктов кислорода и серной кислоты, что позволяет использовать доступные и не дорогие свинцовые аноды. Кроме того, выделяющийся кислород не создает проблем с его утилизацией, а генерируемая в анолите  $\text{H}_2\text{SO}_4$  легко нейтрализуется карбонатом лития с превращением его в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

Помимо процесса электрохимической конверсии  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в раствор  $\text{LiOH}$  при разработке технологии получения высокочистого  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  должна быть решена проблема удаления содержащихся в карбонате лития примесей  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ , а также аниона  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Исследования процесса электрохимической конверсии проводили в гальваностатическом режиме на лабораторной установке с использованием технического карбоната лития чилийской компании SQM (содержание примесей ~1 %). Мембранный электролизёр выполнен в виде аппарата фильтр-прессного типа, включающего катод из нержавеющей стали и свинцовый анод. Межеlectродное пространство электролизера разделено катионообменной мембраной МК-40 на анодную и катодную камеры.

Задача решалась в соответствии с представленной химической схемой получения высокочистого  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  из технического карбоната лития (рис. 1).

Согласно предлагаемой схеме раствор сульфата лития, получают путём нейтрализации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  карбонатом лития по реакциям (1) и (2). При этом наряду с литием в растворимое состояние из технического карбоната лития будут переходить также примесные компоненты и присутствовать в растворе  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в виде катионов и анионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Поэтому перед подачей раствора сульфата лития на электрохимическую конверсию его необходимо подщелачивать до  $\text{pH}=11\dots 12$  для осаждения этих примесей в виде нерастворимых соединений, образующихся по реакциям (4–9). Очищенный таким образом раствор  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  после фильтрации подают в анодную камеру электролизёра. В процессе электролиза на аноде

происходит электрохимическое окисление воды с образованием по реакции (10) газообразного кислорода и ионов  $\text{H}^+$ . Смесь раствора сульфата лития и анодообразующейся по реакции (11) серной кислоты возвращают на стадию воспроизводства рабочего сульфатного раствора путём нейтрализации серной кислоты карбонатом и бикарбонатом лития по реакциям (1) и (2).

В катодное пространство подают разбавленный раствор  $\text{LiOH}$ , где на катоде происходит реакция электрохимического восстановления воды с образованием газообразного водорода и ионов  $\text{OH}^-$  по реакции (12). Катионообменная мембрана, разделяющая катодное и анодное пространства электролизера, в силу своих свойств обеспечивает под действием электрического поля беспрепятственный перенос катионов (преимущественно катионов лития в виду их высокого содержания) из анодного пространства электролизера в катодное и исключает перенос анионов. Благодаря этому в катодной камере концентрируется достаточно чистый раствор  $\text{LiOH}$  по реакции (13). Основными ингредиентами, загрязняющими литиевую щелочь, будут присутствующие в анолите примесные катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , которые не могут быть удалены из анолита на стадии его щелочной очистки, предшествующей электролизу.

Полученный таким образом раствор  $\text{LiOH}$ , содержащий некоторое количество примесей  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , в соответствии с реакциями (14) и (15) выводится на операцию упаривания и кристаллизации  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Частично  $\text{LiOH}$  используется для подщелачивания раствора  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  перед электрохимической конверсией.

При кристаллизации  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  из упаренного раствора  $\text{LiOH}$ , реакции – (16–18), ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  должны преимущественно оставаться в маточном растворе ввиду более высокой растворимости  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ . До определенного уровня их содержания в упариваемом растворе не влияют на чистоту получаемых кристаллов  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . При их накоплении до критического уровня часть маточного раствора выводится из процесса. Для более полного удаления с поверхности маточного раствора полученные кристаллы  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  должны промываться конденсатом.

Для исключения потерь лития отработанные промывные и маточные растворы целесообразно обработать углекислым газом, выделяющимся при нейтрализации серной кислоты (2). При карбонизации щелочного раствора по реакциям (19–21), образующийся плохо растворимый  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  отделяют от жидкой фазы, содержащей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , и направляют на операцию нейтрализации отработанного анолита.

Основополагающей характеристикой любого электрохимического процесса являются удельные энергозатраты, необходимые для получения целевого продукта. Основными показателями, определяющими удельные энергозатраты при электролизе, являются напряжение на электролизёре и выход по току целевого продукта. В свою очередь напря-

жение на электролизёре в значительной мере зависит от удельной электропроводности электролита, определяемой, как правило, его концентрацией. Оптимальное содержание  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в растворе находится в пределах 180...230 г/л. Величина удельной электропроводности такого раствора равна приблизительно  $0,09 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ , что в совокупности с относительно невысокими значениями вязкости обеспечивает минимальные затраты энергии на преодоление омических и гидродинамических сопротивлений в данном процессе.

Концентрация щёлочи в катодной камере оказывает влияние на величину потерь напряжения в элементарной ячейке. Но существенно большее влияние концентрация получаемой щёлочи оказывает на другой важный показатель процесса электролиза – выход по току  $\text{LiOH}$ , величина которого напрямую определяет удельные энергозатраты (рис. 2).

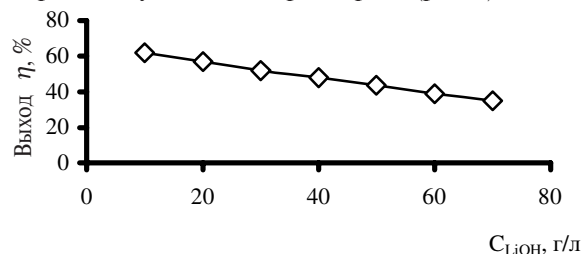


Рис. 2. Зависимость выхода по току ( $\eta$ ) от концентрации  $\text{LiOH}$

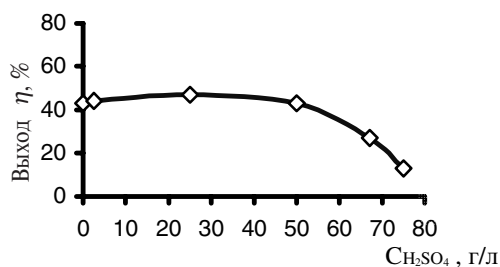


Рис. 3. Зависимость выхода по току конверсионной щёлочи от кислотности анолита.  $C_{\text{LiOH}}=45 \text{ г/л}$

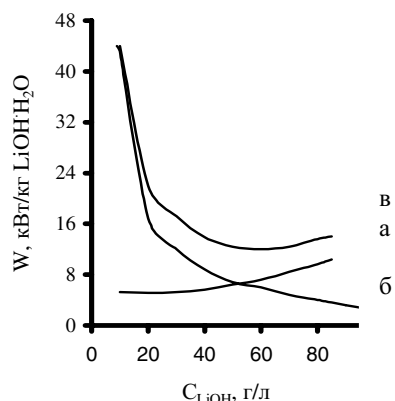


Рис. 4. Зависимость суммарных энергозатрат (в), от концентрации  $\text{LiOH}$ : а) конверсия, б) упаривание

Кислотность анолита в достаточно широком концентрационном диапазоне (до 55 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) не оказывает существенного влияния на катодный выход по току щёлочи (рис. 3).

Более того, умеренное увеличение кислотности даже улучшает показатели процесса за счёт некоторого повышения переноса ионов лития и увеличения выхода по току примерно на 5 %, т.к. нейтрализация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ -переносчиков тока компенсируется увеличением доли тока, переносимого ионами  $\text{Li}^+$ . Оптимальное содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в анолите при получении щёлочи лежит в пределах 15...40 г/л.

Выполненные ориентировочные технико-экономические расчёты показали, что с точки зрения минимизации суммарных энергозатрат на получение  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  в качестве товарного продукта оптимальной концентрацией конверсионной щёлочи является величина 40...50 г/л (рис. 4).

Кроме перечисленных параметров, технико-экономические показатели электролиза существенно зависят от плотности тока, т.к. она определяет удельную производительность процесса. Повышение плотности тока от 5 до 15  $\text{А/дм}^2$  сопровождается увеличением удельных энергозатрат. Вместе с тем, строго пропорционально росту плотности тока, увеличивается удельная производительность процесса при увеличении энергозатрат всего на ~37 %. Поскольку при оптимальном гидродинамическом режиме эксплуатации электролизёра в исследованных областях плотностей тока отсутствует концентрационная поляризация электродов и мембран, целесообразно вести процесс при больших плотностях тока.

Основными примесями, переходящими из карбоната лития в раствор  $\text{LiOH}$  при электрохимической конверсии, оказались натрий и кальций, содержание которых в получаемом 2М растворе  $\text{LiOH}$  в установившемся режиме электролиза составляет 35...40 и 12...15 мг/л, соответственно. Уменьшение или увеличение концентрации щёлочи не влияет на их относительное содержание в растворе. При этом проведённые исследования показали, что содержание кальция в щёлочи может быть уменьшено до значений 2...4 мг/л путем использования очистки анолита карбонатно-щелочным методом. В процессе электролиза переход диоксида свинца в раствор щёлочи происходит незначительно, и  $\text{PbO}_2$  удаляется в процессе отделения примесей при фильтрации.

Показатель очистки  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  от примесей, перешедших в конверсионную щёлочь путем ее упаривания, кристаллизации и отмывки полученных кристаллов от остатков загрязненного маточного раствора, наглядно иллюстрируется табл. 2.

Таблица 2. Данные сравнительного анализа образцов  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  на содержание примесей после отмывки от маточного раствора

№ образца	Содержание Na в образце, % мас.		Содержание Ca в образце, % мас.	
	До отмывки	После отмывки	До отмывки	После отмывки
1	0,008	0,0006	<0,003	<0,001
2	0,017	0,0020	<0,004	<0,002
3	0,057	0,0024	<0,006	<0,003
4	0,061	0,0022	0,012	<0,006



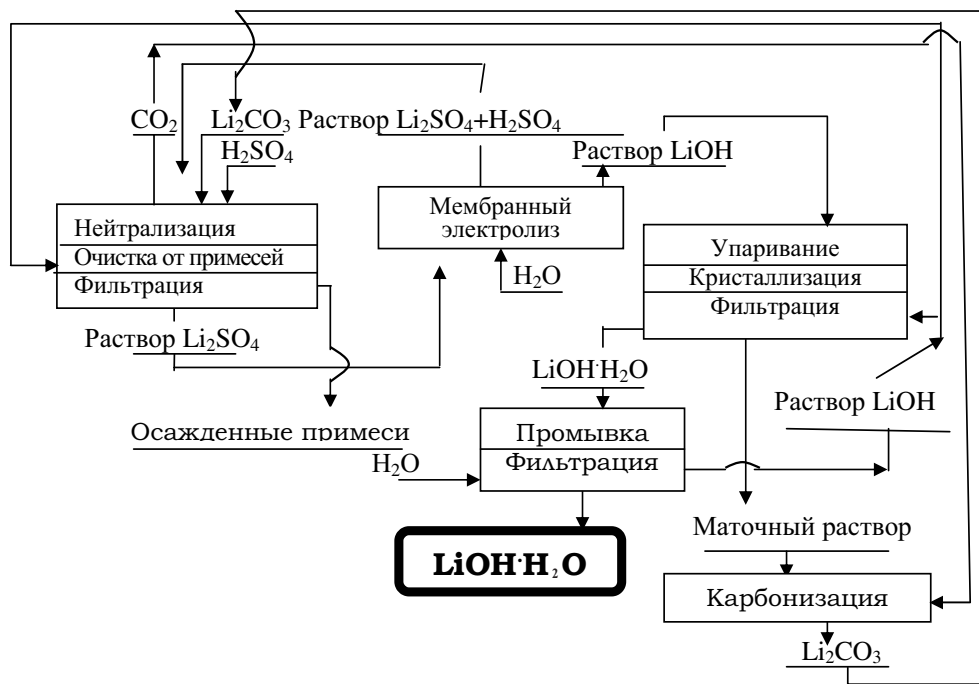


Рис. 5. Схема получения  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  из технического карбоната лития

Исследование процесса карбонизации щелочных маточных растворов с операции упаривания и кристаллизации, использование которых уже невозможно для получения  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  товарного качества, показало достаточно высокую его эффективность для утилизации лития. Полученный в результате карбонизации  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  содержит всего 0,007 % мас. Na и 0,043 % мас. Ca, что позволяет возвращать его в технологический цикл на стадию электрохимической конверсии.

Расчёт степени превращения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , соответствующий марке ЛГО-1, показал, что потери лития без утилизации лития из маточных растворов с операции кристаллизации  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  составляют 5,4 %. При утилизации лития из маточных растворов путём их карбонизации и возврата  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в технологический цикл потери лития составляют около 1 %. На основании полученных результатов разработана технология [7], представленная на рис. 5.

#### Заключение

Результаты проведённых теоретических и экспериментальных исследований по получению  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  из технического  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с использованием метода мембранного электролиза через сульфат лития показали, что применение сульфатного раствора лития позволяет вести процесс в интенсивном режиме при высоких плотностях тока и, что не менее важно, допускает использование свинцовых анодов и отечественных катионообменных мембран марки МК-40.

Для получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты может быть использован как привозной чилийский карбонат лития, так и карбонат лития, полученный из высокоминерализованных природных рассолов и литийсодержащих отходов отечественных производств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябцев А.Д. Гидроминеральное сырьё — неисчерпаемый источник лития в XXI веке // Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности (производство, наука, образование). — Тез. докл. Междунар. научно-практ. конф. — Томск, 2004. — С. 126.
2. Микушевский В.В., Ватулин И.И. Технология переработки литиевых отходов // Экология и промышленность России. — 2003. — № 1. — С. 23.
3. Заявка 2700748 ФРГ. МКИ<sup>7</sup> C01D 15/02. Способ получения гидроксида лития с высокой степенью чистоты из рассолов, содержащих галогениды лития и др. щелочных металлов, а также галогениды щёлочноземельных металлов // E. Berkenfeld, P. Brown. Заявл. 04.03.1976. Оpubл. 08.09.1977.
4. Пат. 2071819 РФ. МПК<sup>6</sup> B01D 61/44, C25B 1/16. Способ получения гидроксида лития / В.А. Пермяков, В.В. Мухин, В.Г. Богомолов. Заявл. 10.06.1993. Оpubл. 20.01.97. Бюл. № 2.
5. Пат. WO 98/59385 A1. МПК<sup>6</sup> H01M 6/52, 10/54; B01D 61/14; 61/16; 061/18, C02D. Lithium Recovery a purification / K.-W. Mok, P. Pickring, J. Broome. Data of publ. 10 Sep. 1998, PCT.
6. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. и др. Литий, его химия и технология. — М.: Атомиздат, 1960. — 199 с.
7. Пат. 2196735 РФ. МПК<sup>7</sup> C01D 15/02, C25B 1/16, C01D 1/40. Способ получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих карбонат лития / А.Д. Рябцев, Н.М. Немков, Л.А. Серикова, В.И. Титаренко, С.В. Сударев. Заявл. 26.07.2001. Оpubл. 20.01.2003. Бюл. № 2.