

ВВЕДЕНИЕ

За последние два-три десятилетия литий относят к элементам, который приобрёл большое значение в современной технике и является необходимым для её дальнейшего развития. Элемент встречается в различных минералах в виде соединений, в минерализованных природных водах, морской воде. В горных породах литий залегает совместно с калием и натрием, с малыми примесями цезия и рубидия. В поверхностных водах литий присутствует в малых концентрациях, в подземных водах его содержание достигает 700 мг/дм³. [1, 2]

Применение лития связано с динамично развивающимися отраслями промышленности: малая энергетика, изготовление полупроводников, металлургия, органический синтез. Среднегодовой рост потребления лития составляет 7-8 %. Значительный рост областей применения лития и его соединений приводят к модернизации технологий их получения. В современности в ряде стран существует самостоятельная крупная литиевая промышленность. [2]

Различные области техники испытывают потребность в солях лития, что безусловно подчёркивает важность проблемы разработки новых и модернизации известных способов извлечения этого металла из различных сырьевых источников. Для обогащения рассолов по литию перспективно применение сорбционной технологии с использованием селективных к литию сорбентов. Сорбционный метод с применением сорбента ДГАЛ-С1 эффективен при высокой степени минерализации исходного раствора, коэффициенте $R > 200$ и $pH < 7$. R – коэффициент, который характеризует отношение концентрации всех щелочноземельных металлов к концентрации лития. Метод основан на сорбции лития сорбентом (ДГАЛ-С1) из высокоминерализованных вод с последующей промывкой насыщенного сорбента пресной водой и получением рассола. Далее рассол концентрируют с осаждением лития в его товарную форму – карбонат лития [3].

Актуальность темы заключается в проведении расчёта адсорбера для использования в промышленной технологии.

В ходе настоящей работы поставлена следующая цель. Расчёт адсорбера для применения в составе технологической схемы извлечения лития из пластовых вод.

Поставленная цель определила следующие задачи:

1. Провести обзор применяемых в промышленных масштабах сорбентов извлечения лития и выбрать наиболее перспективный для использования в существующей технологии;
2. Изучить технологии применения сорбентов для извлечения лития из пластовых вод;
3. Адаптировать методику расчёта адсорбера для применения выбранного сорбента.

Глава 1. Процесс адсорбции. Общие сведения

Адсорбция — это поглощение вещества на поверхности раздела фаз. Процессы адсорбции избирательные и обратимые. Каждый поглотитель поглощает определённые вещества и не поглощает или поглощает лишь в малой степени другие вещества, содержащиеся в газовой смеси или растворе, а поглощённое вещество может быть выделено из поглотителя в результате десорбции - обратного процесса. Адсорбция протекает в перемещающемся или неподвижном слое зернистого адсорбента, или в кипящем слое. В первом и третьем случае процесс протекает значительно интенсивнее и может проходить при более компактных температурах. Адсорбатом называют вещество, молекулы которого концентрируются у поверхности раздела фаз. Адсорбент - вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, которые отличаются высокой пористостью. [4]

Адсорбцию применяют в основном при небольших концентрациях в исходной смеси поглощаемого вещества, когда необходимо достичь практически полного извлечения адсорбтива. Когда концентрация поглощаемого вещества в исходной смеси велика, выгоднее применять абсорбцию. [5]

Адсорбция - одна из наиболее известных разновидностей поверхностных явлений. Адсорбционные процессы широко распространены в природе, нашли применение в химии и химической технологии. Теоретические положения адсорбции лежат в основе современных теорий гетерогенного катализа, строения двойного электрического слоя, кинетики гетерогенных процессов и электрохимической кинетики, ионного обмена, хроматографии, устойчивости и коагуляции дисперсных систем. Решение большинства прикладных проблем, связанных с получением особо чистых веществ, очисткой сточных вод и газовых выбросов, разработкой моделей каталитических реакций, представляется невозможным без привлечения теории адсорбции. [6]

Главную роль в формировании мономолекулярных адсорбционных слоев на твёрдых адсорбентах играют активные центры поверхности, которыми называют особые поверхностные образования, которые принимают участие в адсорбционных взаимодействиях с молекулой адсорбата.

Адсорбционные взаимодействия в поверхностных слоях имеют локализованный или делокализованный характер. Локализованная адсорбция предполагает жёсткое связывание атомов или молекул адсорбата активными центрами межфазной поверхности и полное отсутствие поступательного движения частиц в поверхностном слое. В случае делокализованной адсорбции частицы адсорбата обладают определённой подвижностью и способны перемещаться в пределах адсорбционного объема поверхности. Адсорбция на поверхности жидкостей всегда носит делокализованный характер, а в адсорбционных объёмах твёрдых поверхностей наблюдается как локализованная, так и делокализованная адсорбция адсорбата. [6]

Глава 2. Способы обогащения литиевых руд

В промышленной практике известны пять методов обогащения литиевых руд: рудоразработка, термическое обогащение, обогащение в тяжёлых средах, магнитная сепарация, флотация. [7]

Однако, актуальные схемы обогащения обычно комбинированного типа и основаны на последовательном использовании разных методов. Преимущества использования таких схем объясняются не только общим повышением извлечения лития, но и возможностью комплексного использования сырья.

Рудоразработка. Руду по внешним признакам разделяют на несколько продуктов. Разработка ведётся вручную, но возможна механизация этого метода за счёт способности некоторых литиевых минералов люминесцировать под воздействием рентгеновских или катодных лучей. Ручная разработка является простейшим и древнейшим методом обогащения полезных ископаемых. Применяется для получения сподуменовых, лепидолитовых, амблигонитовых,

петалитовых концентратов. Однако, процесс оказывается нерентабельным при крупности кусков 40-50 мм.

В забое начинают грубую рудоразработку, после стадий дробления и грохочения крупные классы подвергаются более тщательной рудоразработке, мелкие выводятся в отвал или обогащаются другими методами. Таким образом, получаются хорошие концентраты. Недостатки метода: большие затраты рабочей силы, не применим к рудам с мелковкрапленными минералами. [7]

Термическое обогащение. Представляет собой селективное разрушение некоторых минералов при их нагревании и последующем охлаждении. После дробления до крупности 20-50 мм руду подвергают грохочению. Мелкие классы руды менее 0,2 мм не подвергаются обжигу, а направляются в отвал или на обогащение другими методами. Класс с размерами более 0,2 мм обжигают в течении 1-2 ч при температуре 1000-1200°C. После охлаждения обожжённую руду измельчают и подвергают классификации. Руды с повышенным содержанием слюд при температуре 1100-1200°C сплавляют. [7]

Флотационный метод. Проведены многочисленные исследования по флотуемости различных минералов лития. Установлено, что петалит не флотирует олеиновой кислотой и олеатом натрия (расход 100-2000 г/т). Предварительная обработка поверхности петалита гидроксидом натрия или плавиковой кислотой не способствует его флотации олеиновой кислотой.

В нейтральной и слабощелочной средах петалит флотирует катионным собирателем (расход 200 г/т). Извлечение в пенный продукт составляет 80-90%. Катионные собиратели – органические соединения, имеющие в катионе углеводородный радикал. Группа таких реагентов представлена аминами, преобладающее значение из которых имеют первичные R-NH₂ и солями замещённых четвертичных аммониевых оснований. [7]

В промышленности в настоящее время используют 2 схемы флотации сподуменовых руд: прямая и обратная. При первом варианте идёт прямая

флотация сподумена с применением коллектора анионного типа. При втором варианте сподуменовый концентрат выделяется в виде камерного продукта. Катионный реагент применяют в качестве собирателя. [7]

Глава 3. Применяемые сорбенты в технологии извлечения лития

Адсорбенты на базе оксида марганца. Представляют собой полноценные химические соединения, например, (насыщенная форма – $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$, регенерированная форма $\text{Li}_{(1,6-x)}\text{H}_x\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$), работающие по кислотно-основному механизму. Благодаря этому достигается значительная сорбционная ёмкость сорбентов (максимум 55 мг Li/1 г адсорбента), и фактически нулевое остаточное содержание Li в отработанном растворе. Для регенерации адсорбентов необходимо применение кислот, что разрушает структуру адсорбента (растворяет марганец), что значительно снижает его активность за несколько циклов регенерации. Несмотря на самые многочисленные исследования пока так и не удалось разработать устойчивый при регенерации адсорбент и это является главным ограничивающим фактором их применения.

Адсорбенты на базе оксида титана сходны с марганцевыми (радиусы пор молекулярного сита очень близки). Основное отличие – большая устойчивость к воздействию кислот. Однако, обменные процессы в данных адсорбентах осуществляются заметно медленнее, чем в марганцевых.

В качестве сорбентов применяются (например) соединения (насыщенная форма – Li_2TiO_3 , регенерированная форма H_2TiO_3), в которых достигается предельная сорбционная ёмкость до 40 мг Li/1 г адсорбента.

Модифицированные поликристаллические гранулы гидратированного оксида алюминия. Гранулы, каждая из которых состоит из цельной массы поликристаллических гранул гидратированного оксида алюминия, морфологически измененных введением в них LiOH (гидроксида лития), который создает активные специфические для лития центры внутри

кристаллических слоев оксида алюминия. Для приготовления композиции к поликристаллическому гидратированному оксиду алюминия добавляют водный раствор LiOH в количестве, обеспечивающем до 0,33 мольной доли LiOH в поликристаллической смеси LiOH/Al(OH)₃. [8]

Такой сорбент обеспечивает снижение затрат и повышение эффективности извлечения лития из рассолов. Гранулы поликристаллического оксида алюминия более экономически выгодны по сравнению с ионообменными смолами, что позволяет рентабельнее утилизировать отработанный оксид алюминия или преобразовать его в другие виды применения, чем повторно восстанавливать его в виде настоящего оксида алюминия. [8]

Адсорбенты на базе оксидов ниобия и циркония. Способ осуществляется путем контактирования растворимого ниобата (V) с кислотой в присутствии по меньшей мере одной соли циркония (IV) для получения осадка из смеси гидратированного ниобия и оксида циркония. Последующие стадии включают гранулирование осадка путём замораживания, перевод гранулированного продукта в Li-форму, прокаливание Li-формы и перевод полученной гранулированной смеси оксида лития, ниобия и циркония в ионообменник в H-форме. В полученной H-форме неорганический сорбент готов к использованию в процессах извлечения лития. [9]

Ионные сита представляют собой неорганические ионообменные сорбенты, которые проявляют так называемый эффект ионного сита, представляющий собой эффект разделения ионов в растворе в соответствии с разницей их ионных радиусов. Уникальной особенностью неорганических ионообменных сорбентов со специфической структурой является обеспечение высокой селективности, особенно по ионам лития. [9]

Адсорбенты из неорганических солей алюминия. Французская компания Eramet SA (имеющая объекты добычи лития, например, в Аргентине) и IFREN (французский институт нефти) оформили патент на производство

адсорбента лития из химически осаждённого бемита и хлорида лития. Для осаждения бемита используется водный раствор хлорида алюминия и натриевая щёлочь. Полученный мелкокристаллический осадок бемита далее обрабатывается раствором хлорида лития. Получаемая адсорбционная ёмкость по литию составляет 6,8 мг Li/1 г сухого адсорбента. [10]

ДГАЛ-С1. Отличные показатели имеют сорбенты, которые получены на основе дефектных форм $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-С1). Они устойчивы в рассолах с низким показателем pH, легко гранулируемые и эффективны для масштабного промышленного пользования.

С использованием указанного сорбента были проведены два этапа испытаний на установке промышленного типа по селективному извлечению лития из природных хлоридных рассолов Цин Хай КНР с получением в качестве конечного продукта карбоната лития. Испытания проводились на колонках с диаметром 150 мм и высотой 1500 мм со стационарным слоем сорбента. В процессе двух этапов испытаний было переработано около 6 м³ рассола, который имеет следующий состав, г/л: LiCl – 5,75; NaCl – 23,1; KCl – 19,1; MgCl₂ – 349,2; CaCl₂ – 2,24; SO₄²⁻ – 2,30; B₄O₇²⁻ – 1,20; сумма солей 402,9 г/л. Показатель R, равный отношению концентраций магния к литию, равен 93. Результаты испытаний выявили, что средняя величина динамической обменной ёмкости сорбента за 3 ч сорбции составила 3,6 г/кг (или 2,7 кг на 1 м³ сорбента), что соответствует ~ 51 % от величины равновесной статической ёмкости сорбента. [11]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании проведённого литературного обзора выбран наиболее перспективный сорбент для извлечения лития из пластовых вод - ДГАЛ-С1. На его основе разрабатываются технологии и аппаратурное оформление процесса промышленного производства из гидроминерального сырья литиевых продуктов.

2. Рассчитаны основные параметры адсорбера для извлечения лития из пластовых вод с применением сорбента ДГАЛ-С1.

Проведён механический расчёт, включающий в себя расчёты обечайки, днища, плоской приварной крышки, опор и штуцеров.

Выполнен экономический расчёт.

3. Разработан чертёж общего вида адсорбера.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Плющев, В. Е. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия / В. Е. Плющев, Б. Д. Степин. – М.: Химия, 1970. – 205 с.
2. Саркаров, Р. А. Оценка современного состояния и перспективы добычи лития и его соединений в России / Р. А. Саркаров [и др.] // Индустриальная экономика - 2022. – Т. 1, № 2. – С. 57-67.
3. Бандалетова, А. А. Извлечение лития из попутных вод на примере Оренбургского НГКМ / А. А. Бандалетова, А. Ю. Гаврилов, Е. В. Галин // Журнал PRO Нефть. – 2021. - Т. 6, № 1. – С. 29-32.
4. Плановский, А. М. Процессы и аппараты химической технологии / А. М. Плановский, В. М. Рамм, С. З. Каган. - 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Госхимиздат, 1952. – 841 с.
5. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – 10-е изд., перераб. и доп. -М.: ООО ТИД «Альянс» , 2004. – 753 с.
6. Улитин, М. В. Поверхностные явления. Адсорбция : учебное пособие / М.В.Улитин, Д.В. Филиппов, А.А. Федорова. – Иваново. : ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, 2014. - 206 с.
7. Кулифеев, В. К. Литий / В. К. Кулифеев, В. В. Миклушевский, И. И. Ватулин. – М. : МИСиС, 2006. – 240 с.
8. Пат. 6280693 United States. Composition for the recovery of lithium values from brine and process of making/using said composition / William C. Bauman. – Заявка № 08/716,954 от 20. 09. 1996 ; опубл. 28. 08. 2001.
9. Пат. 10434497 United States. Method of producing inorganic sorbents for extracting lithium from lithium-containing natural and technological brines / Pavel Kudryavtsev, Nikolai Kudryavtsev, Joseph Kristul. - Заявка № 15/841,760 от 14. 12. 2017 ; опубл. 8. 10. 2019.
10. Пат. 3051787 REPUBLIQUE FRANQAISE. PROCEDE DE PREPARATION D'UN MATERIAU ADSORBANT ET PROCEDE D'EXTRACTION DE LITHIUM

UTILISANT LEDIT MATERIAU / Boulleg Malika, Burdet Fabien. – Заявка от 25. 05. 2016 ; опубл. 01. 12. 2017, Бюл. № 17/48

11. Менжерес, Л. Т. Селективный сорбент для извлечения лития из хлоридных высокоминерализованных рассолов / Л. Т. Менжерес, А. Д. Рябцев, Е. В. Мамылова // Известия Томского политехнического университета. - 2004. – Т. 307, № 7. – С. 76-80.