

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Технология извлечения лития из поликомпонентных  
гидроминерализованных пластовых вод**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента   4   курса   431   группы \_\_\_\_\_

направления   18.03.01 «Химическая технология»   \_\_\_\_\_

код и наименование направления, специальности

Института химии

Ефремова Дмитрия Тахировича

Научный руководитель

  д.х.н., профессор  

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

  Р.И. Кузьмина  

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

  д.х.н., профессор  

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

  Р.И. Кузьмина  

инициалы, фамилия

Саратов 2023

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Стремительно развивающиеся технологии XXI в. способствуют широкому использованию такого редкого и легкого щелочного металла, как литий. Удорожание нефтяных кейсов, дестабилизация нефтяного рынка, а также высокая потребность России в щелочноземельных металлах требует поиска новых ресурсов. Одним из таких ценных ресурсов является литий и его соединения.

Переработка новых нетрадиционных видов отечественного литийсодержащего сырья, обеспечивающего рентабельное производство литиевых продуктов, является важнейшей стратегической проблемой.

Увеличение спроса и полное отсутствие добычи лития в России делают наиболее востребованными технологии извлечения лития из пластовых вод.

### Цели и задачи работы

Цель работы – синтез и исследование адсорбции лития на селективном сорбенте  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ .

Поставленные задачи:

- провести литературный и патентный обзор по современным технологиям извлечения лития из литийсодержащих рассолов и выявить наиболее перспективный способ получения товарных соединений лития;
- осуществить в лабораторных условиях синтез адсорбента для извлечения хлорида лития из модельных многокомпонентных водных растворов;
- оценить глубину извлечения хлорида лития из  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$

Объектом исследования является адсорбент для извлечения лития из модельного раствора пластовой воды.

ВКР состоит из 2 глав. Глава 1 – Литературный обзор. Глава 2 – Экспериментальная часть.

## 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.

В первой главе ВКР дан обзор современного состояния мировой гидроминеральной базы лития, технологий извлечения лития из пластовых вод, используемые сорбенты, а также их перспективы развития; применение соединений лития, его востребованность на мировом рынке; способы извлечения лития из многокомпонентных водных растворов.

Современные методы извлечения лития из пластовых вод:

- Осаждение с концентрированием: упаривание жидкости с последующим осаждением лития. Реакция возможна только при низких концентрациях магния и кальция в рассоле.
- Осаждение без концентрирования с помощью аморфного гидроксида алюминия. Данный способ имеет низкую селективность с точки зрения извлечения лития, так как данный сорбент избирателен и к ионам магния, которые присутствуют в пластовой воде. Также возможны проблемы с отстаиванием и фильтрацией полученного осадка ввиду его гелеобразной и мелкодисперсной структуры.
- Сорбционный метод с применением сорбента ДГАЛ-С1 эффективен при высокой степени минерализации исходного раствора, коэффициенте  $R > 200$  и  $pH < 7$ .  $R$  – коэффициент, характеризующий отношение концентрации

всех щелочноземельных металлов к концентрации лития. Метод заключается в сорбции лития сорбентом (ДГАЛ-С1) из высокоминерализованных вод с последующей промывкой насыщенного сорбента пресной водой и получением рассола. Рассол концентрируют с осаждением лития в его товарную форму – карбонат лития

Полномасштабными исследованиями и практическими результатами испытаний на природных рассолах подтверждена возможность и рациональность применения адсорбентов для выделения лития из вод мирового океана, рассолов озер, вод глубоких горизонтов, геотермальных вод, попутных вод добычи углеводородов. Наилучшие перспективы определены для адсорбентов на базе соединений:

- гидроксида алюминия;
- оксида марганца;
- оксида титана.

Кроме того, в отдельных научно-технических исследованиях показана возможность производства адсорбентов на базе других соединений (мышьяка, сурьмы, железа, кремния, другое), но эти исследования пока не вышли из лабораторных стен.

При современном состоянии науки и техники явным приоритетом обладают адсорбенты на базе (интеркалята алюминия лития) –  $\text{LiCl}_x\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 0 - 1$  (обычно  $0,3 - 1$ ),  $n = 0 - 10$  (обычно  $0,20 - 0,25$ ), показанный на рисунке 1.

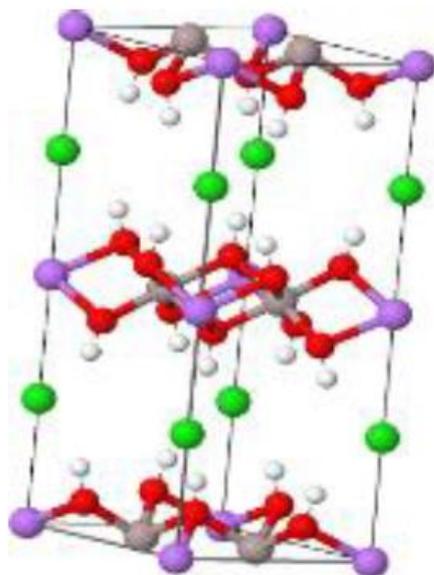


Рисунок 1 - Строение ДГАЛ-Cl. Зелёный – Cl;серый – Al;фиолетовый – Li;красный – O;белый – H.

Адсорбенты на базе гидроксида алюминия представлены интеркаляционными соединениями, например,  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}$ , где литий располагается внутри октаэдрических пустот гидроксида алюминия. Проникновение катиона лития в октаэдрические пустоты объясняется его небольшим ( $0,79 \text{ \AA}$ , ангстрем) относительно радиуса пустот радиусом. Другие катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) крупнее, что стерически препятствует их проникновению в пустоты. Катион  $\text{Mg}^{2+}$  имеет радиус  $0,72 \text{ \AA}$ , но сильно сольватирован молекулами воды, сольватная оболочка вокруг иона магния увеличивает размеры частицы, что предотвращает её проникновение в пустоты. Проникновению лития в пустоты способствует и координация катиона со связанным с кислородом алюминием. Но, только способствует. Связь иона лития с гидроксидом алюминия энергетически очень слабая, что позволяет регенерировать насыщенный литием сорбент чистой водой. Регенерация водой с удалением только части лития обеспечивает длительный срок эксплуатации сорбента.

Адсорбенты на базе гидроксида алюминия – самые распространённые адсорбенты лития в мире (и России).

Адсорбенты на базе оксида марганца являются полноценными химическими соединениями, например, (насыщенная форма –  $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ , регенерированная форма  $\text{Li}_{(1,6-x)}\text{H}_x\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ ), которые работают 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 требуется применение кислот, что разрушает структуру адсорбента (растворяет марганец), это 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 марганца в России не применяются.

Адсорбенты на базе оксида титана похожи на марганцевые (в том смысле, что радиусы пор молекулярного сита очень близки). Отличие – в их большей устойчивости к воздействию кислот. Но обменные процессы в данных адсорбентах осуществляются заметно медленнее, чем в марганцевых.

В качестве сорбентов применяются (например) соединения (насыщенная форма –  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , регенерированная форма  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ ), в которых достигается предельная сорбционная ёмкость до 40 мг Li/1 г адсорбента.

Лабораторные синтезы адсорбентов направлены на создание наилучшей структуры посредством легирования оксида титана различными добавками.

Адсорбенты на базе оксида титана ещё не вышли из лаборатории (на промышленные испытания).

Электродиализ — это процесс мембранного разделения, в котором используется электрическое поле для облегчения движения ионов через полупроницаемую мембрану. Электродиализ отделен от процесса электролиза, который представляет собой процесс извлечения металла. Электродиализ для извлечения лития зависит от использования литиеселективной мембраны и

включает технологические компоненты, такие как аноды и катоды, которые аналогичны технологии в литий-ионных батареях

Таблица 1 - Сравнение методов извлечения лития из растворов

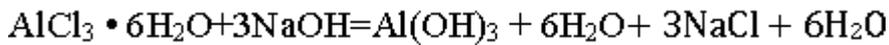
Метод	Достоинства	Недостатки
Сорбция на основе оксида марганца	Высокая селективность к ионам лития	Дорогостоящая матрица, трудности в восстановлении сорбента, использование токсичных реагентов
Ионный обмен	Использование при низких концентрациях лития в растворах	Проблемы утилизации промывочной воды, низкие механическая и химическая прочность ионитов
Сорбция неорганическими сорбентами	Доступность реагентов, простота организации технологических процессов	Проблема разрушения сорбентов, трудности в разделении получившихся солей лития и алюминия
Электрохимические методы	Уменьшение времени сорбции, увеличение степени извлечения лития	Контроль за напряжением и рН, дорогостоящие электроды, проблемы утилизации промывочной воды
Разделение растворителем	Селективность по отношению к литию	Высокая стоимость реагентов

Во второй главе ВКР был проведен синтез адсорбента  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ .

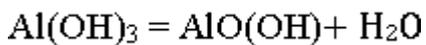
Синтез адсорбента для извлечения соединений лития их поликомпонентных гидроминерализованных пластовых вод включает несколько стадий (рисунок 2):

- на начальной стадии формируется мелкокристаллическая фаза бемита по следующим реакциям:

а) Гексагидрат хлорида алюминия взаимодействует с щелочью образуя

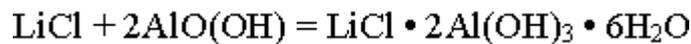


б) Гидроксид алюминия образует бемит:

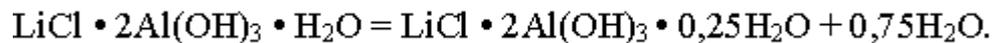


- в основе второй стадии синтеза адсорбента протекает следующее взаимодействие:

а) Бемит взаимодействует с LiCl:



б) Сушка:



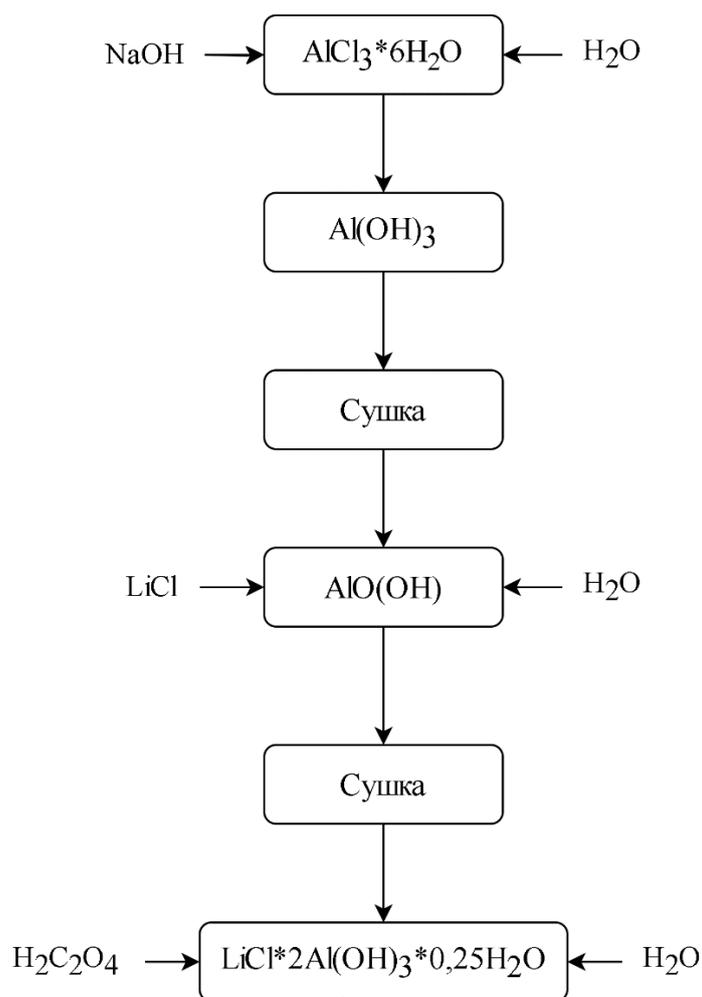


Рисунок 2 - Блок-схема синтеза адсорбента ДГАЛ-С1

В результате выполнения этого цикла работ было синтезировано двойное неорганическое соединение лития и алюминия дефектной структуры, отвечающее структурной формуле  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , селективно сорбирующее литий по интеркаляционному механизму из литиеносных рассолов и десорбирующее его при контакте с пресной водой с образованием раствора хлорида лития. Таким образом,  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  дефектной структуры с дефицитом лития в своем составе можно рассматривать как сорбент, селективный к ионам лития.

Синтезированы адсорбенты, проведен цикл сорбции/десорбции. При использовании связующего агента, наблюдались лучшие результаты сорбции лития. В качестве связующего агента была использована щавелевая кислота.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен литературный обзор в области технологий извлечения лития из природных рассолов, согласно которому установлено эффективная целесообразность сорбционного извлечения лития. Наиболее изученным технологичным методом прямого извлечения лития из рассолов является адсорбция оксидами и гидроксидами металлов.
2. Технологии прямого извлечения лития представляют собой широкий спектр методов, которые могут быть применены для извлечения лития из природного рассола. Эти методы дают возможность повысить производительность извлечения и уменьшить экологическое воздействие и потери полезных элементов, по сравнению с традиционными методами выпаривания пруда и добычи твердых пород для производства товарных продуктов соединений лития.
3. Произведен синтез адсорбентов без и с использованием связующего агента – щавелевой кислоты. Лучшие показатели сорбции представлены адсорбентом с добавлением связующего агента, это связано с тем, что щавелевая кислота улучшает сорбцию.
4. Показана адсорбционная емкость (150 мг/л)  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$  – адсорбента по хлориду лития из водных разбавленных (200 мг/л) растворов  $\text{LiCl}$  и исследованы физико-химические характеристики, включая удельную поверхность, пористость и структуру адсорбента. Сорбент на основе  $\text{Na}^+$  имеет лучшие показатели сорбции, по сравнению с сорбентом на основе  $\text{K}^+$ .