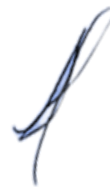


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи



АЛЕЙНИКОВ
Сергей Александрович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ
ЛИТИЯ ИЗ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

2.6.2 Металлургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Белоусова Наталья Викторовна

Красноярск – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Глава 1 Обзор литийсодержащих ресурсов и технологий извлечения лития из нетрадиционного сырья.....	13
1.1 Первичные ресурсы лития.....	13
1.2 Вторичные ресурсы лития.....	18
1.3 Технологии извлечения лития из гидроминерального сырья	23
1.4 Технологии извлечения лития из вторичного сырья.....	37
1.5 Выводы по главе 1	44
Глава 2 Методические и теоретические подходы к исследованию процессов извлечения лития.....	47
2.1 Характеристика объектов исследования.....	47
2.2 Материалы и реактивы	49
2.3 Оборудование	51
2.4 Методика проведения водного выщелачивания «черной массы» литий-ионных аккумуляторов	52
2.5 Методика проведения сорбции в статических условиях	53
2.6 Методика проведения сорбции в динамических условиях.....	53
2.7 Методика синтеза литий-селективного сорбента	54
2.8 Методика определения механической прочности сорбента.....	55
2.9 Методика определения набухаемости сорбента	56
2.10 Математическое моделирование кинетики сорбции и выщелачивания лития	56
2.11 Термодинамическое моделирование изотерм сорбции лития и критерии валидации моделей.....	62
2.12 Методика очистки пластовой воды от нефтепродуктов	66
2.13 Статистическая обработка и оценка достоверности результатов	67
2.14 Выводы по главе 2.....	70
Глава 3 Исследования по получению карбоната лития из вторичного сырья.....	72

3.1 Выщелачивание лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов ..	72
3.1.1 Математическое моделирование кинетики водного выщелачивания лития	75
3.2 Сорбция алюминия в статических условиях	81
3.3 Сорбция алюминия в динамических условиях	82
3.4 Ионообменная очистка раствора водного выщелачивания «черной массы»	83
3.5 Осаждение карбоната лития.....	84
3.6 Выщелачивание лития с использованием поверхностно-активных веществ и окислителя.....	87
3.7 Выводы по главе 3	95
Глава 4 Исследования по получению карбоната лития из первичного сырья.....	96
4.1 Очистка пластовой воды от нефтепродуктов.....	96
4.2 Синтез литий-селективного сорбента	96
4.3 Сорбция лития из рассола	100
4.3.1 Сорбция лития в динамических условиях	100
4.3.2 Кинетическое моделирование процесса сорбции лития и оценка лимитирующих стадий	102
4.3.3 Моделирование изотерм сорбции и оценка термодинамических параметров	109
4.3.4 Ресурсные испытания литийселективного сорбента.....	112
4.4 Сорбция кальция и магния из модельного рассола	115
4.5 Сорбция бора из модельного раствора	117
4.6 Концентрирование элюата и очистка литиевого концентрата	118
4.7 Осаждение карбоната лития.....	121
4.8 Выводы по главе 4.....	123
Глава 5 Разработка принципиальных технологических схем получения карбоната лития из первичного и вторичного сырья.....	125
5.1 Принципиальная технологическая схема получения карбоната лития из рассола	125
5.2 Принципиальная технологическая схема получения карбоната лития из	

«черной массы» литий-ионных аккумуляторов.....	126
5.3 Выбор и коррозионные испытания материалов опытно- промышленной установки.....	127
5.4 Экономическая эффективность проекта производства карбоната лития из пластовой воды Кембрийского водоносного горизонта	131
5.5 Выводы по главе 5	135
Заключение	136
Список сокращений и условных обозначений	138
Список литературы	140
Приложение А Принципиальная технологическая схема получения карбоната лития из рассола	159
Приложение Б Материальный баланс процесса получения карбоната лития из рассола	160
Приложение В Аппаратурно-технологическая схема установки для получения карбоната лития из рассола	161
Приложение Г Перечень и характеристики основного оборудования опытно- промышленной установки получения карбоната лития из рассола.....	162
Приложение Д Принципиальная технологическая схема получения карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов	163
Приложение Е Материальный баланс процесса получения карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов.....	164
Приложение Ж Аппаратурно-технологическая схема установки для получения карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов.....	165
Приложение И Перечень и характеристики основного оборудования опытно- промышленной установки получения карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов	166
Приложение К Акт о внедрении научных результатов.....	167

Введение

За последние пять лет мировой уровень потребления литиевой продукции увеличился практически в 2 раза, преимущественно за счет динамично развивающегося рынка электротранспорта и стационарных накопителей энергии. На фоне растущего спроса на литий, в России имеет место дефицит лития и его соединений, в связи с чем Россия вынуждена закрывать этот дефицит импортом из других стран.

Более $\frac{3}{4}$ всех мировых запасов лития представлены в различных видах гидроминерального сырья. К данному типу сырья относят гидротермальные воды, пластовые воды и рассолы соляных озер. Крупнейшие запасы литиевого гидроминерального сырья сосредоточены на западном побережье Южной Америки (Чили, Боливия, Аргентина) и в Китае в виде соляных озер и солончаков. Особенностью этих источников является низкая себестоимость получения продукта, которая достигается за счет естественного (солнечного) выпаривания и получения литиевого концентрата непосредственно у источника.

В России подавляющая часть литиевого гидроминерального сырья сосредоточена в пластовых водах, глубина залегания которых может достигать сотни и тысячи метров. Между тем, пластовые воды являются попутным (подтоварным) продуктом нефтедобычи, а обводненность при добыче нефти может достигать 95 %. Таким образом, как на действующих, так и на отработанных нефтяных и газовых месторождениях имеется доступ к гидроминеральному литиевому сырью.

На данный момент наиболее перспективным способом извлечения лития из рассолов является сорбция на селективный сорбент. Сорбция позволяет не только селективно извлекать литий из гидроминерального сырья сложного состава, но и сконцентрировать литий в получаемом при этом элюате. Подтоварная вода после извлечения лития может быть закачана в пласт для вытеснения нефти и поддержания пластового давления. Экологичность сорбционного способа в совокупности с доступностью пластовых вод на разработанных нефтяных

месторождениях делает попутные пластовые воды перспективным литиевым сырьем.

Подавляющая часть лития, в структуре его мирового потребления, приходится на производство литий-ионных аккумуляторов. Если в 2015 году только 35 % мирового производства лития приходилось на изготовление литий-ионных аккумуляторов, то на момент 2022 года этот показатель увеличился до 83 %. Срок службы литий-ионных аккумуляторов ограничивается рядом факторов, способствующих деградации электрохимических систем накопления энергии, в связи с чем в ближайшие годы можно ожидать рост рынка вторичного литиевого сырья за счет отработанных литий-ионных аккумуляторов.

Таким образом, несмотря на дефицит лития, Россия обладает как первичными литиевыми источниками в виде гидроминерального сырья, так и потенциально вторичным сырьем в виде отработанных литий-ионных аккумуляторов.

Наиболее востребованным соединением лития является его карбонат, который используется для получения различных литиевых соединений, в том числе и при производстве литий-ионных аккумуляторов. К техническому карбонату лития предъявляются особые требования по примесям (Ca, Mg, Na, K, Fe, B), при этом содержание основного компонента (Li_2CO_3) должно быть не менее 99,0 %.

Актуальность темы исследования

Современный этап развития мировой экономики, характеризующийся стремительной трансформацией энергетики и транспорта, привел к резкому росту спроса на литий. В России эта тенденция усугубляется острым дефицитом литиевой продукции, которая практически полностью импортируется. Сложившаяся зависимость от внешних поставок создает прямые риски для технологической безопасности и конкурентоспособности отечественных высокотехнологичных предприятий.

Особую актуальность проблеме придает специфика российской сырьевой базы. В отличие от стран-лидеров, где литий добывается из рассолов соляных озер, в России его запасы сосредоточены в пластовых водах нефтегазовых

месторождений. Высокая обводненность нефтедобычи делает эти воды широкодоступным, но технологически сложным ресурсом, требующим разработки специализированных методов переработки. Параллельно с этим в стране ожидается накопление значительных объемов вторичного сырья - «черной массы» от отработавших литий-ионных аккумуляторов, переработка которого соответствует принципам циркулярной экономики и снижению экологической нагрузки.

Таким образом, актуальность работы обусловлена необходимостью решения комплекса взаимосвязанных задач: преодоления импортозависимости, освоения специфических отечественных ресурсов и создания технологий для их переработки. Наиболее перспективным методом для извлечения лития из таких многокомпонентных рассолов является сорбционная технология, позволяющая интегрировать процесс в существующий цикл нефтедобычи. При этом отсутствие в России опытно-промышленных технологий извлечения лития диктует необходимость разработки универсальных гидрометаллургических схем, адаптированных как для первичного, так и для вторичного сырья.

Актуальность работы подтверждается ее соответствием приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ, Стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года (распоряжение Правительства РФ от 22.12.2018 № 2914-р) и Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года (распоряжение Правительства РФ от 25.01.2018 № 84-р) в части создания новых высокоэффективных технологий переработки литийсодержащих рассолов и вторичного сырья («черной массы» литий-ионных аккумуляторов) для обеспечения технологического суверенитета и минерально-сырьевой безопасности Российской Федерации.

Степень разработанности темы исследования

Проблема извлечения лития из различных видов сырья находится в сфере интересов многих российских и зарубежных ученых.

В области сорбционного извлечения лития из рассолов и пластовых вод фундаментальный вклад внесли ученые J. Zhong, S. Lin, J. Yu (East China University

of Science and Technology, China), Z. Yu, C. Hai (Unspecified Chinese research institution), А.Д. Рябцев, Н.П. Коцупало, Л.Т. Менжерес, В.П. Исупов, Л.Т. Ситникова, Е.В. Мамылова (ЗАО «Экостар-наутех»), Д.А. Кондруцкий, Г.Р. Гаджиев (АО «АРДМ»), которые разработали способы получения и исследовали литий-селективные сорбенты на основе слоистого двойного гидроксида алюминия-лития.

Исследования, проводимые с участием А.Ш. Рамазанова, Д.А. Свешниковой, Д.Р. Атаева и др. в рамках проектов ПАО «Татнефть», ПАО «Газпром» и академических институтов, доказали принципиальную возможность и эффективность сорбционного извлечения лития из многокомпонентных рассолов с получением первичных литиевых концентратов. Однако существующие технологические схемы в значительной степени ориентированы на стадию обогащения и концентрирования и требуют дальнейшей разработки для получения товарного продукта, соответствующего рыночным стандартам.

В направлении переработки вторичного литиевого сырья значительные результаты были достигнуты специалистами в области гидрометаллургии. Работы М.А. Берсеновой, Е.В. Кириллова, С.В. Кириллова, Г.М. Бунькова, В.Н. Рычкова заложили основы кислотного и щелочного вскрытия «черной массы». Исследования К.Д. Наумова, С.А. Сапьянова, В.О. Кордик, Ю.В. Соколовой, выполненные в АО «Гиредмет» и НИТУ «МИСИС», были сфокусированы на комплексном извлечении никеля, кобальта и марганца. Несмотря на это, литий в существующих технологических схемах часто остается попутным компонентом, а процессы его глубокой очистки до товарных продуктов, таких как карбонат лития, не получили достаточной проработки. Это приводит к низкой рентабельности переработки и вынужденному накоплению отходов.

Цель и задачи работы

Целью работы является разработка научно-обоснованных технологических решений получения карбоната лития из первичного (пластовые воды) и вторичного («черная масса» отработанных литий-ионных аккумуляторов) сырья с использованием сорбционных процессов.

Задачи исследования:

- анализ современного состояния получения литиевых продуктов из природного и техногенного сырья;
- изучение процесса сорбции лития из пластового рассола в статических и динамических условиях;
- синтез литийселективного сорбента для сорбции лития из высокоминерализованного рассола;
- изучение процесса выщелачивания лития из «черной массы» отработанных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА);
- выбор сорбционных материалов для ионообменной очистки литиевого концентрата;
- разработка технологических и аппаратурных схем производства карбоната лития из первичного и вторичного сырья;
- выбор коррозионно-устойчивых материалов для аппаратов производственной линии;
- расчет экономических показателей эффективности проекта получения карбоната лития из первичного сырья.

Научная новизна работы

1. Установлено влияние связующего из класса полисахаридов (альгинат натрия) и его производного (карбоксиметилцеллюлоза) при синтезе гранулированного литий-селективного сорбента (на основе слоистого двойного гидроксида алюминия-лития) на достижение высоких механических свойств сорбента.

2. Установлены кинетические закономерности сорбции лития в условиях высокоминерализованной пластовой воды литийселективным сорбентом (на основе двойного слоистого гидроксида алюминия-лития), отвечающие модели псевдотортого порядка (модели Еловича).

3. Установлено, что процесс водного выщелачивания лития из «черной массы» является высокоселективным и отвечает кинетической модели Еловича.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Получены новые фундаментальные данные о кинетике и механизмах сорбционного извлечения лития из сложных многокомпонентных рассолов и растворов водного выщелачивания лития из техногенного сырья. Результаты дополняют теорию гидрометаллургических процессов редких металлов и могут быть использованы при моделировании аналогичных систем.

2. Разработаны и научно обоснованы технические решения гидрометаллургического получения карбоната лития из «черной массы» отработанных литий-ионных аккумуляторов и пластовой воды Кембрийского водоносного горизонта.

3. Разработаны аппаратурно-технологические схемы производственных процессов для обоих видов сырья с расчетом материальных балансов и подбором коррозионностойких материалов.

4. Выполнена комплексная оценка технико-экономической эффективности проекта получения карбоната лития из пластовой воды Кембрийского водоносного горизонта производительностью по рассолу 100 м³/ч с расчетом капитальных (1,424 млрд руб.) и операционных затрат (665 тыс. руб/т Li₂CO₃), а также ключевых показателей инвестиционной привлекательности проекта (чистый дисконтированный доход, индекс доходности, дисконтированный срок окупаемости, внутренняя норма доходности).

5. Получен акт внедрения от АО «Аксион – Редкие и Драгоценные Металлы», подтверждающий использование результатов диссертации в реальной технологической разработке предприятия.

Методы исследования

Для решения поставленных задач был использован комплекс физико-химических методов анализа: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), рентгенофазовый анализ (РФА), флуориметрия, методы химического анализа (аргентометрическое и ацидиметрическое титрование).

Обработку результатов экспериментов проводили с использованием методов математического анализа и статистической обработки результатов в программе MS Excel.

Положения, выносимые на защиту

1. Научно обоснованная и экспериментально подтвержденная гидрометаллургическая технология получения технического карбоната лития из пластовой воды Кембрийского водоносного горизонта, обеспечивающая получение продукта с содержанием основного вещества не менее 99,5 % и сквозного извлечения лития на уровне 93 %.

2. Научно обоснованная и экспериментально подтвержденная гидрометаллургическая технология получения технического карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов, основанная на селективном водном выщелачивании с применением ПАВ (лаурилсульфат натрия) и окислителя (гипохлорит кальция) и обеспечивающая получение продукта с содержанием основного вещества не менее 95,6 % и извлечение лития на уровне 71,6 %.

3. Результаты исследования сорбции лития из многокомпонентных рассолов синтезированным гранулированным сорбентом на основе слоистого двойного гидроксида алюминия-лития (Al-Li-СДГ) с полисахаридным связующим, демонстрирующие его высокую селективность (снижение соотношения $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{Li}^{+}$ в элюате в 682 раза), динамическую обменную емкость 3,1 г/дм³ и стабильность в течение не менее 100 циклов сорбция-десорбция.

4. Результаты коррозионных испытаний конструкционных материалов, обосновывающие применение полипропилена для аппаратов, работающих в высокоминерализованных средах при ~25 °С, и нержавеющей сталей марок AISI 316 и SAF 2507 для высокотемпературных стадий (выпаривание, осаждение, сушка) в агрессивных средах (горячие концентрированные растворы LiCl и Li₂CO₃).

5. Разработанные технологические схемы и материальные балансы получения карбоната лития из пластовой воды и «черной массы» ЛИА, а также

оценка экономических показателей проекта переработки пластовой воды, доказавшая его промышленную перспективность.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов исследования обусловлена их соответствием литературным данным и ранее полученным результатам в области переработки литейного сырья, а также доказана с позиции теории гидрометаллургических процессов. Достоверность обеспечивается применением современных инструментальных методов анализа и сертифицированного оборудования, а также достаточным объемом проведенных экспериментальных исследований.

Апробация работы

Основные положения работы были представлены на международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектив Свободный – 2023» и «Перспектив Свободный – 2024». (Красноярск, 2023, 2024), XIV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития, совершенствования и автоматизации высокотехнологичных производств» (Иркутск, 2024), двенадцатом Международном конгрессе «Цветные металлы и минералы-2024» (Красноярск, 2024).

Глава 1 Обзор литийсодержащих ресурсов и технологий извлечения лития из нетрадиционного сырья

1.1 Первичные ресурсы лития

Как известно, литий относится к малораспространенным элементам в природе. Кларк лития в земной коре составляет $3,2 \cdot 10^{-3} \%$. Минерально-сырьевая база лития включает в себя два типа сырья – гидроминеральное и рудное. Литий довольно легко переходит в водный раствор, поэтому подавляющая часть подтвержденных запасов лития (75 %) заключена в литийсодержащих растворах [1] (гидроминеральное сырье), где он присутствует в виде солей (в основном сульфатов и хлоридов).

Рудное сырье

Известно 46 собственных минералов лития, большая часть из которых представлена силикатами и фосфатами сложного состава, в которых литий в катионной части ассоциирован с энергетически более сильными катионами: Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} за счет близости их ионных радиусов и координационных чисел (таблица 1), за счет чего образуются более стабильные соединения [2].

Таблица 1 – Некоторые свойства лития и близких к нему по кристаллохимическим свойствам элементов [2]

Элемент	Заряд иона	Радиус атома, нм	Радиус иона, нм	Координационное число
Li	1	0,155	0,068	6
Mg	2	0,160	0,074	6
Al	3	0,143	0,057	4, 6
Fe	2	0,126	0,080	6
Fe	3	0,126	0,067	6

При оценке среднего содержания лития в главных типах осадочных породах можно заметить, что литий накапливается в глиноземистых породах (таблица Таблица 2) [2]. Эта особенность объясняется благоприятной структурой глин для вхождения лития и отличает литий от других щелочных металлов.

Таблица 2 – Среднее содержание Li, Rb, Cs в главных типах осадочных пород [2]

Порода	Среднее содержание, г/т		
	Li	Rb	Cs
Карбонатные	17,4	22,0	4,7
Песчаные	29,0	67,8	9,1
Глиноземистые	183,0	46,1	6,8
Глины	54,7	134,0	13,9
Среднее содержание в осадочных породах	39,53	91,74	10,62

Практическую значимость имеют наиболее богатые по литию руды. К ним относят сподумен, лепидолит, петалит, амблигонит и циннвальдит (таблица 3).

Таблица 3 – Практически значимые руды лития

Руда	Химическая формула	Теоретическое содержание Li_2O , вес. %	Фактическое содержание Li_2O , вес. %
Сподумен	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	8,1	1,5-7,0
Лепидолит	$\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{F}, \text{OH}]_2$	1,23-5,9	до 4
Петалит	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$	4,9	3-4,5
Амблигонит	$\text{LiF} \cdot \text{AlPO}_4$	10,1	8-9
Циннвальдит	$\text{KLiFe} \cdot \text{Al}[\text{Si}_3\text{O}_{10}][\text{F}, \text{OH}]_2$	1-5	нд

Содержание лития в литиевых рудах непостоянно и изменяется вследствие выветривания. Литий мигрирует в подземных водах, накапливается в глинах и концентрируется в глубинных водах артезианского бассейна [3]. Кудрявцев П.Г. в своей работе [4] оценил российские ресурсы лития в 1 млн тонн (таблица 4), однако при этом учитываются только источники рудного лития, что связано со сложностью оценки гидроминеральных литиевых ресурсов.

Таблица 4 – Мировые ресурсы и запасы лития [4]

Страна	Запас, т	Мировые ресурсы	
		тонны	%
Боливия	7 500 000	9 000 000	21,4
Чили	38 000	7 500 000	17,8
США	2 000 000	6 700 000	15,9
Аргентина	3 200 000	6 500 000	15,4
Китай	1 500 000	5 100 000	12,1
Австралия	н/д	1 700 000	4,0
Израиль	н/д	1 000 000	2,4
Канада	н/д	1 000 000	2,4
Конго (Киншаса)	н/д	1 000 000	2,4
Россия	н/д	1 000 000	2,4

Продолжение таблицы 4 - Мировые ресурсы и запасы лития [4]

Страна	Запас, т	Мировые ресурсы	
		тонны	%
Сербия	н/д	1 000 000	2,4
Бразилия	48 000	180 000	0,4
Мексика	н/д	180 000	0,4
Австрия	н/д	130 000	0,3
Португалия	60 000	60 000	0,1
Зимбабве	23000	23 000	0,1
Всего в мире	14 400 000	42 000 000	100

н/д – нет данных

Наибольшая доля разведанных запасов рудного лития в России (таблица 5) сосредоточена в Мурманской области и Сибирском федеральном округе (Иркутская и Мурманская области) [5]. Первый литиевый рудник (Завитинское месторождение сподумена) был введен в СССР в 1941 году, проработал 56 лет и был законсервирован в 1997 году в связи со снижением содержания Li_2O в руде и, как следствие, снижением извлечения [6].

Таблица 5 - Основные месторождения минерально-сырьевой базы лития РФ [5]

№ п/п	Месторождение	Субъект РФ	Li_2O , %	Доля запасов
1	Вороньегундровское	Мурманская обл.	0,9	0,1
2	Коломозерское		1,14	18,9
3	Полмостундровское		1,25	1,8
4	Малышевское	Свердловская обл.	0,17	0,2
5	Алахинское	Респ. Алтай	0,71	3,4
6	Тыстыгское	Респ. Тыва	1,46	13,2
7	Улуг-Танзекское		0,08	15,6
8	Белореченское	Иркутская обл.	1,12	3,8
9	Вишняковское		0,09	1,0
10	Гольцовое		0,79	12,7
11	Урикское		1,09	8,7
12	Орловское	Забайкальский край	0,27	2,8
13	Ачиканское		0,31	1,0
14	Завитинское		0,69	5,7
15	Этыкинское		0,11	2,5
16	Вознесенское	Приморский край	0,45	1,2
17	Пограничное		0,16	1,5

Гидроминеральное сырье

Учитывая, что подавляющая часть мировых запасов лития заключена в

гидроминеральном сырье, можно предположить, что значительная доля запасов лития в Российской Федерации остается неучтенной. В настоящее время только 15 % мировой добычи лития приходится на твердоминеральное сырье [7]. Особенностью гидроминеральных источников лития является низкая себестоимость получения продукта, которая достигается за счет естественного (солнечного) выпаривания рассолов в условиях аридного климата и получения литиевого концентрата непосредственно у источника.

Гидроминеральное литиевое сырье можно разделить на несколько типов:

1) Гидротермальные воды. Гидротермальные воды распространены в районах современной вулканической активности: Новая Зеландия, Япония, Эквадор, США (Невада, Калифорния), Исландия, Россия (Курильские острова, Камчатка). Температура воды или перегретого пара обычно более 100 °С. Минерализация вод варьируется от 1 до 75 г/дм³. Воды содержат преимущественно хлориды калия и натрия. Также в водах постоянно присутствуют Li, Rb, Cs, В, иногда Sr и Re.

2) Глубокозалегающие пластовые воды. К данному виду гидроминерального сырья относят пластовые воды, которые являются потенциальным попутным сырьем редких металлов при добыче нефти и газа. Глубина залегания измеряется километрами. Минерализация вод варьируется от 140 до 250 г/дм³. Данные рассолы содержат преимущественно хлориды натрия, кальция, магния, а также Li, Rb, Cs, Sr.

3) Салары. Салары состоят из отложений солей, которые переслаиваются песками и глинами. Крупнейшие месторождения литиеносных саларов сосредоточены на западном побережье Южной Америки: Салар-де-Атакама (Чили), Салар-де-Уюни (Боливия). Общая минерализация салар превышает 450 г/дм³. Рапа содержит ионы Br⁻, I⁻, F⁻, NH₄⁺, а также соединения Li, В, W, Мо, Ge, Sb.

В России наиболее перспективным литиевым гидроминеральным сырьем являются глубокозалегающие пластовые воды, добываемые попутно с нефтью и газом (подтоварные воды). Кондиционными принято считать пластовые воды с

содержанием лития не менее 10 мг/дм³ [8]. Согласно литературным данным [9-11], наиболее богатые по литию разведанные подземные воды сосредоточены в Западной Сибири (Иркутская область) (таблица 6).

Таблица 6 - Некоторые участки литийсодержащих подземных вод [9-11]

№ п/п	Название объекта	Регион	Содержание, г/дм ³		R
			Li ⁺	Σсолей	
1	Аламазонасная трубка «Удачная»	Респ. Саха	0,41	360	192
2	Оленекский артезианский бассейн		0,138	324	528
3	Сухотунгусское	Красноярский край	0,22	375	310
4	Верхнескотинское	Эвенкийский АО	0,45	444	210
5	Тарумовское	Респ. Дагестан	0,20	210	60
6	Берекейское		0,039	70	55
7	Южно-Сухокумское		0,041	110	213
8	Сеноман	Тюменская обл.	0,0004	21	2050
9	Омолойское	Иркутская обл.	0,48	628	нд
10	Кутурминское		0,564	547	300-500
11	Рудовское		0,246	458	
12	Тутурское		0,7	541	
13	Знаменское		0,48	503	
14	Ковтыкинское		0,39	544	
15	Илимское		0,286	541	
16	Дульсиминское		0,05	459	
18	Балаганкинское		0,282	436	
19	Даниловское		0,258	534	
20	Аянское		0,105	413	
21	Талаканское		0,031	349	
22	Ярактинское		0,043	406	
23	Верхнечонское		0,058	350	
24	Балыхтинское		0,03	341	

Важным показателем литийсодержащих рассолов является показатель R, который характеризует соотношение суммы концентраций ионов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) к концентрации ионов лития. Наиболее перспективными считаются рассолы с наименьшим показателем R, так как большинство технологий переработки литиевых рассолов включает в себя очистку от кальция и магния путем осаждения их труднорастворимых солей. Поэтому удельный расход реагентов на очистку от ЩЗМ будет напрямую зависеть от показателя R.

В зарубежной литературе вместо показателя R используют показатель Mg/Li,

так как щелочноземельные металлы в рассолах крупнейших зарубежных гидроминеральных месторождений (Чили, Аргентина, Китай, США, Боливия) представлены преимущественно солями магния. В отличие от пластовых вод России, зарубежные рассолы характеризуются относительно низким показателем R , так как содержат в основном растворенные хлориды и сульфаты натрия и калия, а также относительно высоким содержанием лития (таблица 7) [9, 12].

Таблица 7 - Некоторые крупные зарубежные месторождения гидроминерального литиевого сырья

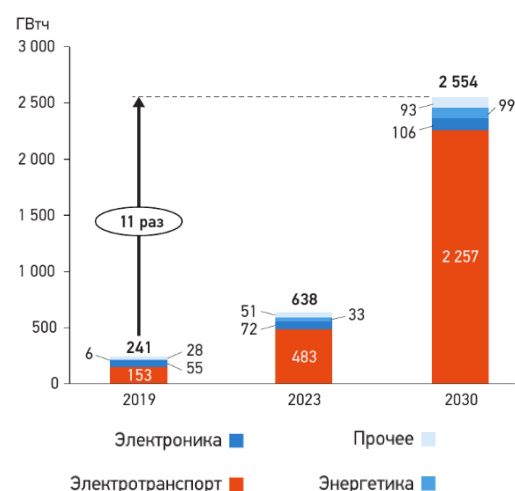
№ п/п	Название объекта	Страна	Содержание, г/дм ³		Mg^{2+}/Li^{+}
			Li^{+}	Σсолей	
1	Де Уюни	Боливия	0,8-2,0	400	20,2
2	Сильвер Пик	США	0,44	220	1,33
3	Мертвое море	Израиль	0,018	275	1700
4	Атакама	Чили	0,5-0,2	400	6,15
5	Или-пин	Китай	0,96	450	91
6	Большое Соленое озеро	США	0,07	300	133

1.2 Вторичные ресурсы лития

В структуре потребления лития за последние несколько лет произошли значительные изменения. Если в 2015 году только 35 % мирового производства лития приходилось на изготовление литий-ионных аккумуляторов, то на момент 2022 года этот показатель увеличился до 83 % (рисунок 1а) [7, 13].



а)



б)

Рисунок 1 – Анализ рынка лития: а) структура потребления лития за 2022 год [14]; б) прогноз развития рынка литий-ионных аккумуляторов [15]

Рост потребления лития связан, главным образом, с растущим спросом на электромобили. По данным многих аналитических агентств (Global Battery Alliance, Avicenne Energy, Wood Mackenzie, BNEF, VYGON Consulting), к 2030 году можно ожидать 5-кратный рост потребления ЛИА за счет электротранспорта по сравнению с 2023 годом (рисунок 16).

Срок службы литий-ионных аккумуляторов ограничивается рядом факторов, способствующих деградации электрохимических систем накопления энергии:

- деградация на 0,007 % при каждом цикле разряда и заряда, в основном, за счет уменьшения активного вещества анода, катода, электролита, что дает снижение емкости;
- постоянная деградация до 2 % в год вне зависимости от интенсивности использования накопителя, в том числе за счет расслоения и диффузии материалов, что увеличивает внутреннее сопротивление;
- ускоренная деградация при постоянном разряде: для литий-ионных батарей регулярный полный разряд снижает количество циклов использования в 3 раза от базового уровня (3000–5000 циклов), после чего потребуется замена элементов;
- ограниченное количество циклов разряда и заряда (для литий-ионных батарей составляет до 3,5 тыс. при глубине разряда до 80 % емкости);
- сокращение ресурса при пониженных температурах, что требует постоянного подогрева аккумулятора, в том числе за счет запасенной энергии.

В связи с этим в ближайшие годы можно ожидать рост рынка вторичного литиевого сырья за счет отработанных литий-ионных аккумуляторов.

Литий-ионные аккумуляторы

Литий-ионный аккумулятор (ЛИА), используемый в электромобилях, состоит из металлического корпуса, в который помещены медная фольга с графитовым анодом и алюминиевая фольга с катодным материалом. Для компактности анод и катод расположены близко друг к другу и свернуты в рулон (рисунок 2).

Алюминий и медь обладают высокой электропроводностью и служат токоподводом для катодного и анодного материалов, соответственно. На анод и

катод нанесен электролит, и оба электрода разделены сепаратором. Сепаратор представляет собой пористую мембрану, которая препятствует замыканию анода и катода и, в то же время, является проницаемой для ионов лития.

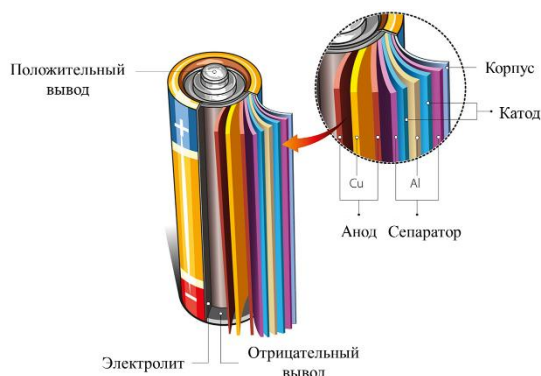


Рисунок 2 - Строение литий-ионного аккумулятора электромобиля

Чаще всего мембрану для литий-ионных аккумуляторов изготавливают из полимерных материалов – полиэтилена и полипропилена. Такие материалы обладают пористой структурой, являются отличными изоляторами и химически инертны к электродным материалам. При повышенных температурах сепаратор оплавляется и замыкает поры, предотвращая замыкание катода и анода.

Катодные материалы

В настоящее время в коммерческих литий-ионных аккумуляторах используют пять типов катодных материалов (таблица 8).

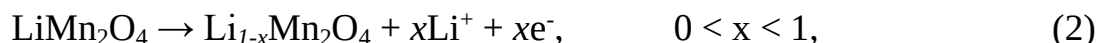
Таблица 8 - Типы катодных материалов, использующихся в коммерческих литий-ионных аккумуляторах

№ п/п	Наименование	Сокращенное название	Структура
1	Литий-кобальт оксидный	LCO	Li_xCoO_2
2	Литий-марганец-оксидные	LMO	$\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$
3	Литий-железо-фосфатный	LFP	LiFePO_4
4	Литий-никель-кобальт-марганец-оксидные	NCM	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$
5	Литий-никель-кобальт-алюминий-оксидные	NCA	$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$

При заряде аккумулятора часть ионов переходного металла (например, кобальта, марганца, железа, никеля) в кристаллической решетке катодного материала меняет степень окисления. При этом эквивалентное количество ионов

лития покидает кристаллическую решетку катода и внедряется в структуру анода. Большая разница в размерах ионов позволяет ионам лития внедряться в кристаллические решетки электродов (как анода, так и катода) без необратимых разрушений их структуры, что обеспечивает обратимость процесса и долгий срок службы аккумулятора.

Обратимую деинтеркаляцию ионов лития с использованием различных катодных материалов можно описать уравнениями [16-18]:



Также в настоящее время ведется разработка NCMA катодов. Компанией Lg Chem. в 2021 была подана патентная заявка [19] на катодный материал, содержащий преимущественно оксид никеля с добавлением оксидов кобальта марганца и алюминия: $\text{Li}[\text{Ni}_{0,86}\text{Co}_{0,005}\text{Mn}_{0,07}\text{Al}_{0,002}]\text{O}_2$. Данный тип катодов позволяет снизить стоимость ЛИА за счет снижения содержания кобальта и при этом обладает высокой эффективностью и стабильностью за счет добавления оксида алюминия.

Таким образом, катодные материалы литий-ионных аккумуляторов представлены оксидами лития, никеля марганца, а также фосфатом железа и небольшим количеством оксида алюминия. На рисунке 3 представлен графический состав катодных материалов для коммерческих литий-ионных аккумуляторов.

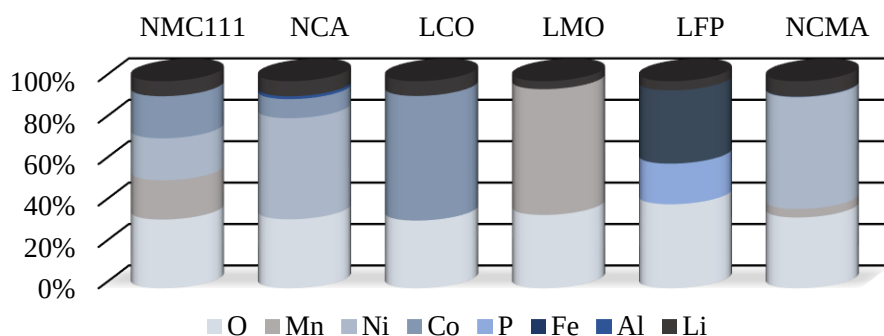


Рисунок 3 - Содержание элементов в различных катодных материалах ЛИА

Анодные материалы

Среди анодных материалов, широко используемых в коммерческих литий-ионных аккумуляторах, можно выделить два типа: на основе графита (LiC_6) и на основе оксида титана ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$).

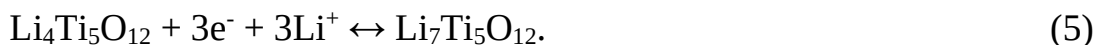
В большинстве коммерческих литий-ионных аккумуляторов в качестве анодного материала используется графит. Интеркаляция лития в структуру графита была открыта в 1955 году французским исследователем Альбертом Херольдом [20]. Позже в 1976 году Юргеном Безенхардом была открыта обратимая электрохимическая интеркаляция лития в структуру графита [21].

Принцип электрохимической интеркаляции ионов лития в структуру графита заключается в том, что при заряде ионы лития внедряются между слоями графена и извлекаются при разряде:



Преимуществом графитовых анодов является относительно малое расширение в процессе интеркаляции/деинтеркаляции лития, которое составляет порядка 10 % при переходе графита в LiC_6 , что обеспечивает стабильную работу анода в литий-ионных аккумуляторах [22, 23].

Широкое применение в качестве анодного материала также получил пентатитанат лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Одна единица данного композита способна принимать 3 иона лития. Обратимый электрохимический процесс интеркаляции/деинтеркаляции лития в структуру пентатитаната лития описывается уравнением:



Несмотря на то, что емкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (175 мА/ч) более чем в 2 раза меньше, чем у графитового анода (372 мАч/г), пентатитанат лития обладает высокой циклируемостью и безопасностью за счет низкого значения изменения объема в процессе заряда/разряда. Согласно [24], параметр решетки при переходе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ изменяется от 8,3595 до 8,3538 Å, что соответствует изменению объема примерно на 0,2 %.

1.3 Технологии извлечения лития из гидроминерального сырья

Текущая технология: испарительное концентрирование

Большинство действующих зарубежных технологий получения карбоната лития из высокоминерализованных соляных растворов основано на испарительном концентрировании рассола и удалении примесей (Ca, Mg). Технология (рисунок 4) была запатентована американской компанией Foote Minerals в 80-е годы 20 века и впервые реализована на месторождении Сильвер Пик (США, Невада) [25].

Соляные рассолы, залегающие под солончаковыми равнинами, выкачивают на поверхность через скважины и распределяются по прудам-испарителям на несколько месяцев или лет для естественного (солнечного) испарения большей части воды. После достижения необходимой концентрации хлорида лития происходит очистка концентрированного рассола от магния и кальция.

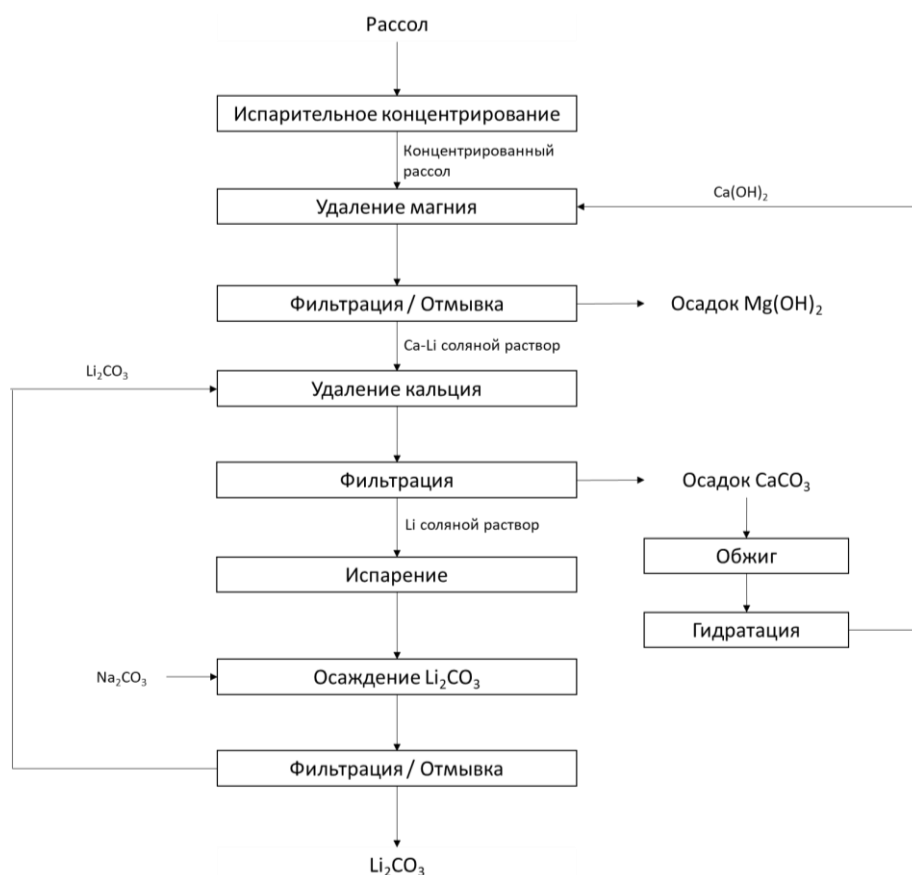


Рисунок 4 – Традиционная технология получения карбоната лития из рассолов

[26]

Магний удаляется в виде гидроксида:



Затем из рассола удаляют кальций путем осаждения его труднорастворимого карбоната:



После очистки рассола от кальция и магния рассол упаривают или концентрируют с помощью обратного осмоса, а из полученного литиевого концентрата осаждают карбонат лития:



В настоящее время таким образом перерабатывается гидроминеральное сырье в Чили (Salar de Atacama), Аргентине (Salar de Hombre Muerto, Salar de Olaroz), Боливии (Salar de Uyuni) и др. Главные недостатки технологии испарительного концентрирования заключаются в большом расходе воды, реагентов, площадей и времени на испарение. Некоторые технологии подразумевают обжиг карбоната кальция и возврат извести в процесс, что требует больших затрат теплоты и в целом негативно влияет на экологию в совокупности с большим количеством прудов испарителей. Поэтому в настоящее время особое внимание уделяется технологиям, позволяющим экологично извлечь литий из гидроминерального сырья без вреда для экологии.

Технологии прямого извлечения лития

В последнее время большую перспективность получили технологии прямого извлечения лития (DLE – Direct Lithium Extraction) из рассолов, что позволяет существенно снизить расход реагентов на очистку литиевого концентрата от примесей щелочных и щелочноземельных металлов. Среди технологий DLE можно выделить 5 основных способов, в числе которых:

- сорбция,
- ионный обмен,

- мембранный электролиз,
- нанофильтрация,
- экстракция.

Сорбция лития основана на обратимом встраивании растворенной соли лития в кристаллическую структуру активного вещества. Принципиальное отличие сорбции от ионного обмена заключается в том, что она сопровождается не стехиометрическим обменом ионов, а одновременным поглощением катионов лития и анионов (противоионов). В качестве активного вещества выступают слоистые двойные гидроксиды (layered double hydroxides - LDH) [27-31].

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) – класс соединений, представленный как природными минералами, так и синтетическими аналогами с общей формулой $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{q+}(X^{n-})_{q/n} \cdot nH_2O$. Типичным представителем данного класса соединений является гидроталькит - $[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3(H_2O)_4]$, который был обнаружен в 1842 году [32, 33].

В 1982 году Карлосом Серна и др. [34] был синтезирован двойной слоистый гидроксид алюминия-лития $[Al_2Li(OH)_6]_2CO_3 \cdot nH_2O$, в структуре которого вместо двухвалентных катионов присутствуют моновалентные катионы лития, в связи с чем было предложено расширить номенклатуру СДГ. В качестве активного вещества для сорбции лития из хлоридных рассолов используют хлоридную форму двойного гидроксида алюминия-лития (ДГАЛ-Cl).

Структура ДГАЛ-Cl (рисунок 5) представляет собой двойной слоистый гидроксид, в бруситоподобном слое которого ионы лития и алюминия совместно занимают октаэдрические позиции, образуя положительно заряженные слои $[Al_2Li(OH)_6]^+$. В межслоевом пространстве для компенсации заряда расположены анионы хлора и молекулы воды [35, 36].

Благодаря своей структуре, ДГАЛ-Cl способен поглощать из рассолов исключительно ионы лития, так как крупные катионы (Na, K, Ca, Mg) не способны проникнуть в кристаллическую структуру ДГАЛ-Cl.

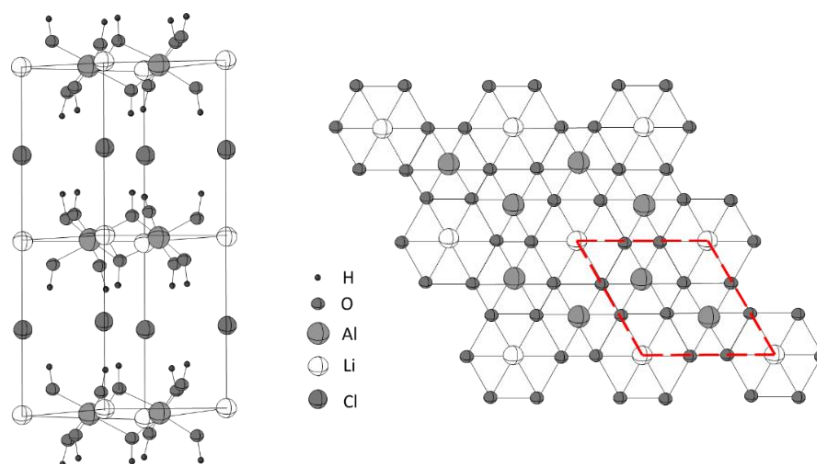


Рисунок 5 – Фрагмент кристаллической структуры $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6]\text{Cl}$ [35, 36]

В 1980 году компанией Dow Chemical Company было обнаружено свойство гидроксида алюминия селективно поглощать ионы лития [37-39]. Синтез сорбента заключался в последовательных стадиях:

- 1) пропитка сильноосновного или слабоосновного анионита раствором хлорида алюминия;
- 2) обработка смолы раствором гидроксида аммония с целью перевода AlCl_3 в $\text{Al}(\text{OH})_3$;
- 3) обработка смолы раствором хлорида лития с целью получения соединения $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ в порах сорбента;
- 4) нагрев смолы для кристаллизации $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$;
- 5) частичная десорбция ионов лития со смолы слабым раствором хлорида лития;
- 6) сорбция ионов лития из рассолов.

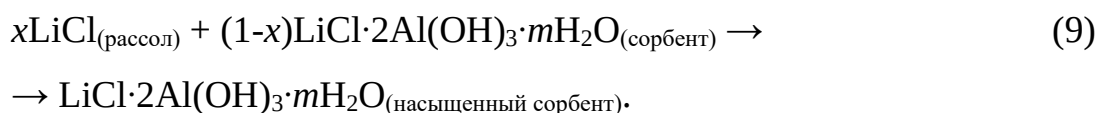
Позже метод синтеза был доработан. Так, сотрудниками ООО «Экостар-Наутех» и АО «АРДМ» было предложено несколько вариантов синтеза сорбента ДГАЛ-Cl (хлористая разновидность двойного гидроксида алюминия-лития):

1. Электрохимический способ [40]. Он заключается в электрохимическом растворении алюминия в растворе 0,5-3,0 М LiCl . При этом выпадает осадок $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Недостатком данного способа является большой расход электроэнергии;
2. Твердофазный синтез. Данный способ заключается в смешивании

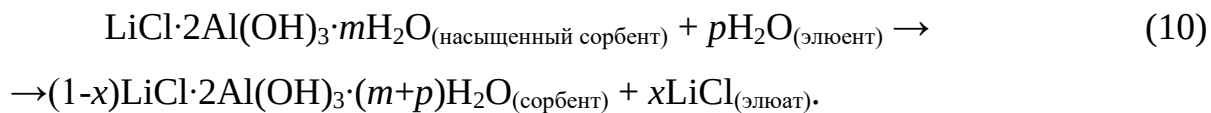
гидроксида алюминия с моногидратом хлорида лития [41] или другими солями лития [42] с небольшим количеством воды в специальном смесителе и последующей активации соединения в мельнице. Данный способ является более производительным по сравнению с электрохимическим и менее энергозатратным;

3. Жидкофазный синтез (гидротермальный). По данному способу синтез ведут при взаимодействии концентрированных растворов хлорида алюминия и карбоната лития или раствора хлорида алюминия с раствором гидроксида лития [43-45].

Сорбция лития из рассолов на ДГАЛ-Cl описывается уравнением:



Важно отметить, что сорбция лития на ДГАЛ-Cl протекает только из высокоминерализованных растворов, так как литий десорбируется деминерализованной водой [46]:



Таким образом, при промывке водой часть хлорида лития вымывается из структуры ДГАЛ-Cl, а при обработке высокоминерализованным литийсодержащим рассолом ДГАЛ-Cl восстанавливает свою структуру.

Предполагается, что один из возможных механизмов сорбции лития с помощью двойного гидроксида алюминия-лития связан со сложностью гидратации ионов лития в высокоминерализованных растворах, что приводит к постепенному заполнению структуры двойного гидроксида алюминия-лития, в составе которого присутствуют молекулы воды, ионами лития [47].

К преимуществам ДГАЛ-Cl относят невысокую стоимость реагентов, экологичность и легкость регенерации. К недостаткам ДГАЛ-Cl можно отнести требования, предъявляемые к рассолам, из которых извлекается литий. В частности, высокая минерализация [48] литийсодержащего рассола и узкий

диапазон pH (5-8). При $\text{pH} > 8$ ДГАЛ-Cl способен переходить в форму ДГАЛ ($\text{LiOH} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) или ДГАЛ- CO_3 ($\text{LiHCO}_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$). Обе эти формы не обладают сорбционными свойствами. При $\text{pH} < 3$ происходит растворение матрицы сорбента [46]. Также к недостаткам сорбентов на основе ДГАЛ-Cl можно отнести относительно низкую емкость по литию (до 7 мг/г) [49, 50], невозможность сорбции лития из сульфатных рассолов, так как деинтеркаляция сульфатов и карбонатов со структуры ДГАЛ- SO_4 и ДГАЛ- CO_3 протекает не полностью [51], а также сложность грануляции и проблемы стабильности, связанные с ухудшением емкости в течение многократного использования сорбента на основе двойного гидроксида алюминия-лития. Несмотря на все недостатки, в настоящее время ряд зарубежных компаний [52] уже используют сорбционную технологию для извлечения лития (таблица 9).

Таблица 9 – Некоторые зарубежные компании, использующие сорбционную технологию извлечения лития из рассолов [52]

Компания	Страна	Проект (Актив)	Стадия проекта
Livent	Аргентина	Hombre Muerto	Производство
Lanke Lithium	Китай	Qinghai	Производство
Zangge Lithium	Китай	Qinghai	Производство
Jintai Lithium	Китай	Qinghai	Производство
Eramet/Tsingshan	Аргентина	Centario-Ratones	Производство
Vulcan Energy	Германия	Zero Carbon Lithium TM	Пилот
Rio Tinto	Аргентина	Rincon	Пилот
Energy Source Minerals	США	ATLiS	Пилот

Принцип **ионообменного извлечения** лития заключается в обмене ионов Li^+/H^+ в структуре активного вещества. К таким веществам относят литий-марганцевые и литий-титанатные шпинели.

Литий-марганцевый оксид (LiMn_2O_4) представляет собой тройной оксид $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$. В трехмерной структуре шпинели LiMn_2O_4 (рисунок 6) катионы марганца занимают $1/2$ октаэдрических междоузлий 16d, а катионы лития – $1/8$ тетраэдрических позиций 8a.

Промежуточное пространство в каркасе $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ представляет собой сеть алмазного типа из тетраэдрических 8a и октаэдрических 16c-узлов. Эти пустые позиции образуют трехмерную сеть каналов для быстрой диффузии ионов Li^+ [54].

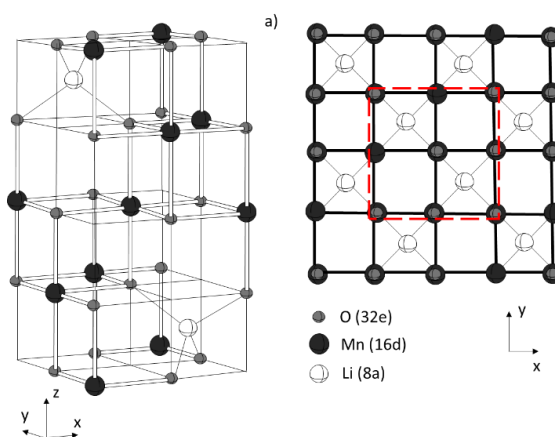
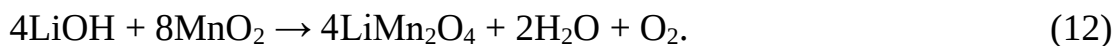


Рисунок 6 - Фрагмент кристаллической структуры LiMn_2O_4 [53]

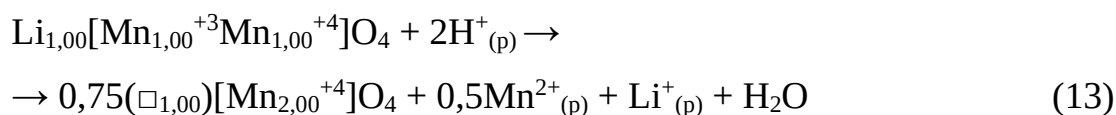
Синтез LiMn_2O_4 идет в щелочной окислительной среде в присутствии ионов лития и соли марганца (II) в автоклаве при температуре 70-180 °C [55]:



Также LiMn_2O_4 может быть получен методом гидротермального синтеза при 200 °C с использованием оксида марганца (IV) и гидроксида лития [56]:



Из синтезированного LiMn_2O_4 действием слабokonцентрированной кислоты удаляют ионы лития, замещая их протонами. Так, в работе [57] десорбцию проводили 0,3 М соляной кислотой, в исследовании [58] – 0.2 М серной кислотой. Однако, как показал ряд исследований [59], десорбция лития из шпинели со структурной формулой LiMn_2O_4 сопровождается частичным растворением марганца за счет его диспропорционирования:



Продуктом реакции (13) является λ -($\square$) Mn_2O_4 , имеющий вакантные тетраэдрические позиции 8a. Таким образом, ионный обмен Li-H для LiMn_2O_4 носит характер окислительно-восстановительной реакции (ОВР). Также продуктом реакции является растворенный марганец, что приводит к деградации структуры и

потере емкости сорбента в процессе циклирования.

При использовании сорбента со структурной формулой $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ механизм десорбции отличается [60]. Так как в структуре этой шпинели марганец имеет степень окисления $4+$, при десорбции лития растворения марганца не происходит, и в этом случае реализуется ионообменный механизм поглощения ионов лития:



Однако авторам работы [61] удалось получить еще один материал на основе литий-марганцевой шпинели, обладающий повышенной емкостью – $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}^{+4}_{1,6}\text{O}_4$. В таблице 10 представлены сравнительные характеристики сорбентов на основе оксида марганца-лития.

Таблица 10 - Сравнение постоянных решетки, теоретической обменной емкости и поглощения лития сорбентами на основе марганец-литиевых шпинелей [61]

Образец	Постоянная решетки, Å	Тип реакции	Теоретическая емкость, ммоль/г	Экспериментальная емкость, ммоль/г
LiMn_2O_4	8,24	ОВР	5,7	4,5
$\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4$	8,03			
$\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$	8,14-8,19	Ионообменная	8,5	5,3
$\text{MnO}_2 \cdot 0,31\text{H}_2\text{O}$	8,06			
$\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$	8,14	Ионообменная	10,5	7,5
$\text{MnO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	8,05			

Оксиды титана-лития, используемые в литий-ионных аккумуляторах, тоже обладают эффектом молекулярных сит и могут быть использованы в качестве селективных к литию сорбентов.

В зависимости от способа синтеза различают $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ и $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$. Фаза $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ с кубической сингонией (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{-m}$) может быть получена методом низкотемпературного гидротермального синтеза (160°C), однако является метастабильной и при температуре выше 300°C переходит в более стабильную и $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ с моноклинной сингонией ($\text{C}2/\text{c}$). Дальнейший переход в кубический $\gamma\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ($\text{Fm}\bar{3}\text{-m}$) осуществляется при температуре 1150°C [62, 63].

В качестве потенциального сорбента предпочтение отдается стабильной фазе β - Li_2TiO_3 .

Структура β - Li_2TiO_3 представляет собой чередующиеся слои атомов Li и LiTi_2 (рисунок 7). В слоях LiTi_2 атомы лития занимают гексагональные полости (позиция 4e), образованные октаэдрами TiO_6 . Пространственная группа $\text{C}2/\text{c}$ [64].

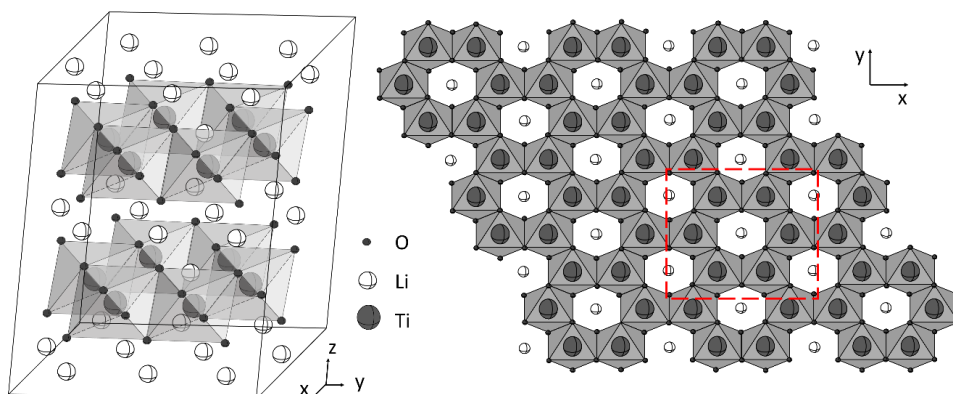
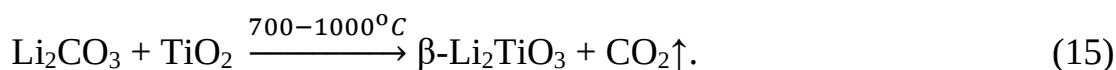
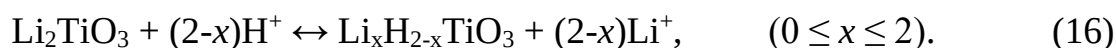


Рисунок 7 - Фрагмент кристаллической структуры β - Li_2TiO_3 [64-66]

Процесс синтеза β - Li_2TiO_3 может быть описан реакцией высокотемпературного синтеза при 700-1000 °C:



Как и в случае манганатных сорбентов (LMO), сорбция и десорбция лития с использованием литий-титанатных сорбентов протекает за счет обмена ионов Li-H в структуре титаната лития. Процесс сорбции и десорбции лития с использованием титаната лития может быть описан равновесной реакцией:



Однако, в отличие от сорбентов на основе оксида марганца, титанатные сорбенты более устойчивы к кислой среде и обеспечивают более стабильную работу в процессе чередования циклов сорбции и десорбции, а так же обладают высокой емкостью по литию – 30-35 мг/г [67-69].

В последние годы в зарубежной литературе большое внимание уделяется

исследованиям по извлечению лития из рассолов с помощью **мембранного электролиза** [69-76]. Метод мембранного электролиза заключается в способности лития обратимо встраиваться в структуру электродного материала под действием электрического тока.

Мембранный электролиз позволяет существенно снизить соотношение Mg/Li в рассоле и, тем самым, снизить расход реагентов на очистку рассола или концентрата от магния. В качестве электродов могут быть использованы те же материалы, что и катоды литий-ионных аккумуляторов: литий-марганцевые оксиды, фосфат железа-лития.

Ячейка электролизера (рисунок 8) разделена анионообменной мембраной на две емкости. В одной из емкостей находится рассол, в который погружен катод FePO_4 , в другой емкости находится электролит, не содержащий ионов магния, в который погружен анод LiFePO_4 .

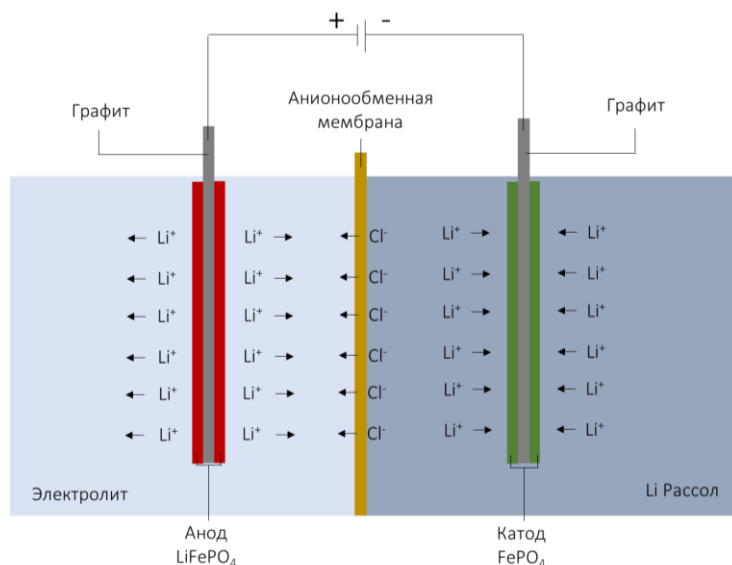


Рисунок 8 - Схема электролитической ячейки для извлечения лития из рассолов

Благодаря разности потенциалов, ионы лития из рассола встраиваются в структуру FePO_4 , образуя LiFePO_4 .

Катодная реакция:



При этом ионы лития покидают катод и переходят в электролит.

Анодная реакция:



Электронейтральность системы сохраняется за счет перехода ионов хлора через анионообменную мембрану из емкости с рассолом в емкость с электролитом.

Эффективность методики подтверждается данными различных исследований. Так, в работе [72] с помощью мембранного электролиза удалось снизить соотношение Mg/Li с 493 до 0,3. В другом исследовании [69] сообщается, что емкость железофосфатного электрода по литию при определенных условиях достигает 38,9 мг/г. В работах [73-76] для извлечения лития из рассолов методом мембранного электролиза вместо пары электродов $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ использовали пару $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. При этом емкость манганатного электрода составила 21 мг/г, расход энергии на извлечение 1 моля лития 18,6-23,4 Вт·ч, а скорость извлечения лития – 75,06 мг/ч на 1 г LiMn_2O_4 .

Таким образом, мембранный электролиз является перспективным способом извлечения лития из рассолов и, в отличие от ионного обмена, не требует применения кислот. Исследования в этой области продолжаются, а успех практического применения данного способа будет зависеть от устойчивости электродных материалов в процессе многократного циклирования интеркаляции/деинтеркаляции лития.

Еще одним перспективным направлением прямого извлечения лития из рассолов является процесс **нанофильтрации**, который основан на различной проницаемости ионов через мембрану. Компонент с большей проникающей способностью через мембрану переходит в пермеат, в то время как компонент с меньшей проникающей способностью концентрируется в потоке ретентата (концентрата) [77].

Если гидрофильная мембрана помещается в водный раствор, то в системе «мембрана-раствор» возникает слой связанной воды как на поверхности, так и внутри пор мембраны. Вода связывается с материалом мембраны путем

формирования водородных связей с полярными группами в селективном слое мембраны. Связанная вода по своим свойствам заметно отличается от воды в свободном состоянии. У нее повышается вязкость и плотность, снижается растворяющая способность. Таким образом, связанная вода является некой особой фазой для молекул и ионов растворенных веществ, в которой они проникают с некоторым коэффициентом разделения. Степень проникновения молекул и ионов в слой связанной воды зависит от физико-химических характеристик ионов и свойств мембран. Чем гидрофильнее мембрана, тем лучше образуется слой связанной воды, тем значительнее ее свойства отличаются от свойств воды в объеме, тем ниже степень проникновения ионов в мембрану и тем выше селективность. Среди свойств ионов определяющим являются их гидратирующая способность. Гидратация происходит во взаимодействии молекул воды с ионами в растворе. Чем выше степень гидратации иона, тем лучше связаны с ним молекулы воды, тем прочнее гидратная оболочка, тем труднее иону проникнуть в слой связанной воды.

Барометрические процессы классифицируют по размеру пор мембраны и градиенту давления на микрофильтрацию, ультрафильтрацию, нанофильтрацию и обратный осмос (таблица 11).

Таблица 11 - Классификация барометрических процессов

Вид процесса	Градиент давления, ΔP , МПа	Размер пор мембраны, мкм
Микрофильтрация	0,1 – 0,2	0,1 – 1
Ультрафильтрация	0,3 – 0,5	0,01 – 0,1
Нанофильтрация	0,3 – 1,0	0,001 – 0,01
Обратный осмос	1 – 10	<0,001

Для прямого извлечения лития используют нанофильтрацию, а обратный осмос применяется как один из способов концентрирования литиевых элюатов. Установки нанофильтрации отличаются от установок обратного осмоса типом установленной мембраны и номинальным давлением. На рисунке 9 представлена конструкция обратноосмотической мембраны.

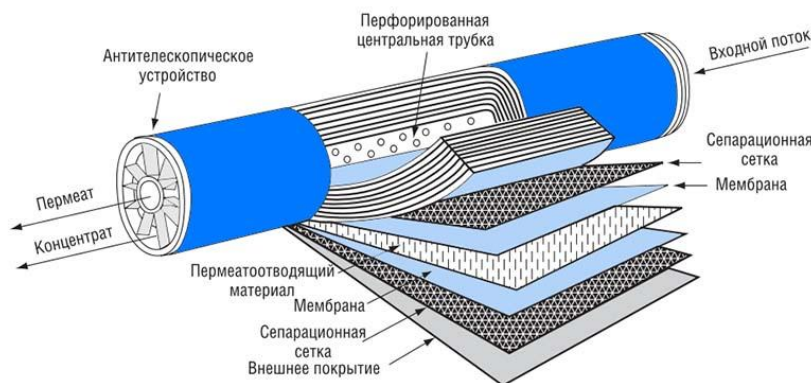


Рисунок 9 - Конструкция обратноосмотической мембраны

Среди нанфильтрующих мембран для извлечения лития можно выделить коммерческие полиамидные композитные мембраны: DK (Suez, Франция), DK-1812 (Suntar Membrane Technology, Китай), а также некоторые прототипы: полиэфир сульфоновые (PES), полиэтилениминовые (PEI), тримезолхлоридные (TMC) и другие.

В таблице 12 представлены некоторые мембраны для прямого извлечения лития, и их эффективность в разделении ионов лития и магния и проницаемость.

Таблица 12 – Эффективность некоторых мембран для разделения ионов лития и магния [78, 79]

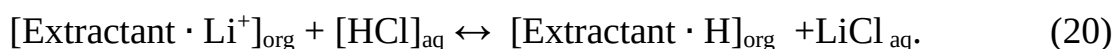
Обозначение мембраны	Р, бар	$C_{Mg/Li}$	Rejection*, %		S Li/Mg	Проницаемость, $л \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1} \cdot бар^{-1}$
			Li	Mg		
MWCNTs-OH/PIP	4,0	21	20,0	97,0	26,7	8,5
PES UF/GO-doped	3,0	20	20,9	95,1	16,1	11,3
PES-MWCNTs-COOK/PEI-TMC	3,0	20	11,5	98,5	59,0	11,3
SPE-PEI600	6,0	150	22,5	90,5	8,2	5,7
PEI/TMC/CNC-COOH	8,0	60	11,6	95,6	20,1	4,3
PA-B2-E3	10,0	24	25,5	91,9	9,2	0,6
PDA-PEI DK	6,0	30	16,0	98,6	60,0	5,7
DAIB	6,0	30	55,6	95,8	10,6	5,7
QEDTP NF	6,0	120	31,0	95,6	15,7	5,7
DK	3,5	34,1	1,2	86,2	7,2	9,7
NF90	6,0	20	15,0	60,5	2,2	1,3
M3-400	6,0	1	73,4	23,5	0,3	9,5

*В зарубежной литературе используется термин «Rejection» (задержание) — это способность мембраны не пропускать через себя определенные компоненты исходной смеси (воды, раствора). Это количественный показатель, измеряемый в процентах (%). S – «Separation Factor» – коэффициент разделения.

Жидкостно-жидкостная **экстракция** представляет собой метод разделения соединений или комплексов металлов, основанный на их относительной растворимости в двух разных несмешивающихся жидкостях, обычно в воде (полярная) и органическом растворителе (неполярная). В общем виде экстракция лития описывается реакцией:



Экстрагированные ионы лития чаще всего реэкстрагируют раствором соляной кислоты:



Г. Габра в 1978 году исследовал экстракцию лития из соляных растворов и среди 20-ти различных экстрагентов выделил п-бутанол, который с использованием керосина в качестве растворителя показал высокие коэффициенты разделения ионов лития и натрия/калия/ кальция за 4 ступени экстракции [80]. В настоящее время для селективного извлечения лития из рассолов широко используется трибутиловый эфир фосфорной кислоты (ТБФ) с добавлением различных соэкстрагентов и растворителей. Для экстракционной системы, состоящей из ТБФ, керосина и FeCl_3 , порядок извлечения катионов соответствует ряду $\text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ [81], а извлечение лития за 3 стадии экстракции составляет около 90 %.

В последнее время в зарубежных исследованиях [82-84] наблюдается тенденция использования в качестве соэкстрагента и растворителя ионных жидкостей, что в некоторых случаях позволяет повысить степень извлечения лития за одну стадию по сравнению с традиционной системой, где используется экстрагент, соэкстрагент и растворитель. При этом ионные жидкости негорючи, химически и термически стабильны, растворяют многие неорганические, органические, металлоорганические соединения. В таблице Таблица 13 представлены некоторые экстрагирующие системы прямого извлечения лития.

Таблица 13 – Некоторые экстрагирующие системы прямого извлечения лития и их основные показатели*

Экстрагент	Соэкстрагент	Растворитель	Количество ступеней	E_{Li} , %	D_{Li}	O/A	Ист.
н-бутанол	-	Керосин	4	90	0,058	3	80
ТБФ	$FeCl_3$	Керосин	1	67,9	1,4	1/7	81
ТБФ	-	1,2-дихлорэтан	1	17,8	0,072	3	82
ТБФ	[Bmim]NTf ₂	1,2-дихлорэтан	1	88,23	2,5	3	
ТБФ	[BPy]NTf ₂	1,2-дихлорэтан	1	90,67	3,24	3	
ТБФ	[PP ₁₄]NTf ₂	1,2-дихлорэтан	1	83,76	1,72	3	
ТБФ	[P ₁₄]NTf ₂	1,2-дихлорэтан	1	87,59	2,35	3	
ТБФ	[N _{4,4,4,1}]NTf ₂	1,2-дихлорэтан	1	37,43	0,2	3	
ТБФ	[C ₄ mim][PF ₆]	-	1	90,93	0,22	2	83
ТБФ	[C ₄ mim][NTf ₂]	-	1	92,37	0,23	2	84
ТБФ	-	Бромди-хлорметан	1	67,42	1,93	1	85
ТБФ	-	Дихлорметан	1	62,49	1,79	1	
ТБФ	-	Диметил-фталат	1	76,08	2,17	1	
ТБФ	-	Ацетилацетон	1	79,9	2,28	1	
ТБФ	-	Ацетилацетон	1	78,82	2,25	1	
ТБФ	-	4-метил-2-пентонат	1	82,35	2,35	1	

*В этой таблице E_{Li} – извлечение лития; D_{Li} – коэффициент разделения; O/A – Organic/Aqua Ratio – объемное соотношение органической фазы к водной.

1.4 Технологии извлечения лития из вторичного сырья

Переработка отработанных литий-ионных батарей в связи со сложной структурой данного вида сырья сопряжена с рядом трудностей.

3 сентября 2010 года Boeing 747-400F, перевозивший 81000 литиевых батарей, потерпел крушение. Это была первая серьезная авиакатастрофа, происшедшая по причине самовозгорания литий-ионных аккумуляторов. Еще 2 инцидента с самовозгоранием литий-ионных аккумуляторов произошли в 2013 году в США и Японии [86]. После расследования этих случаев Организация Объединённых Наций (ООН) признала литий-ионные батареи опасным грузом (9 класс опасности). Перевозка литий-ионных батарей в больших объемах в настоящее время разрешена на грузовых транспортных средствах при условии, что литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) заряжены не более чем на 30 процентов. Данные ограничения повышают стоимость транспортировки отработанных ЛИА за счет необходимости использования специальных контейнеров, оформления

необходимых документов и квалификации сотрудников, работающих с данным грузом. И если рудные месторождения, как правило, сконцентрированы на небольшой территории, то вторичный литий (содержащийся в отработанных ЛИА) равномерно распределен по жилым районам развитых стран. Таким образом, переработка литий-ионных аккумуляторов затрудняется логистикой сырья непосредственно к месту их переработки.

Отработанные литий-ионные аккумуляторы по физико-химическому составу представляют собой достаточно сложное сырье. Катодные и анодные материалы литий-ионных батарей постоянно улучшаются, и уже сейчас на рынке можно встретить достаточное количество разновидностей данных аккумуляторов. При переработке ЛИА необходим входной контроль и сортировка аккумуляторов для возможности индивидуальной переработки каждого типа батарей или усложнение технологии для переработки литий-ионных батарей вне зависимости от типа катодного и анодного материалов.

Другой важной проблемой является наличие в литий-ионных батареях металлических элементов: медной и алюминиевой фольги, стального корпуса. При пирометаллургической или гидрометаллургической переработке батарей без предварительного отделения металлических элементов возникнет необходимость селективного выделения данных металлов. С экономической точки зрения, выделение данных элементов из такого сложного по химическому составу сырья будет существенно дороже, чем при первичном производстве, за счет существенно меньших объемов.

Еще одной проблемой является наличие в литий-ионных аккумуляторах полимерных сепараторов и графита. При пирометаллургической переработке аккумуляторов без предварительного удаления углеродсодержащей фазы в атмосферу будет выбрасываться некоторое количество углекислого газа и прочих побочных продуктов горения, наносящих вред окружающей среде, что нарушает концепцию литий-ионных аккумуляторов как более экологичного источника энергии в сравнении с углеводородными энергоресурсами.

Также важно отметить сложности при измельчении литий ионных

аккумуляторов, в частности имеющих остаточный заряд. При механическом разрушении неразряженных литий-ионных батарей возникает риск замыкания катода и анода, что может привести к перегреву и возгоранию. Данная проблема решается мокрым измельчением, однако из-за наличия в составе ЛИА металлических элементов, вскрытие батарей возможно лишь с помощью режущего усилия (шредерные установки). Некоторые действующие производства по переработке отработанных ЛИА (Glencore plc., INMETCO, Umicore и др.) основаны на пирометаллургических способах переработки ЛИА, где в условиях высоких температур замыкание катода и анода не нарушает технологический процесс, однако недостатком таких технологий является существенная потеря лития со шлаком.

Технология Li-Cycle

Канадская компания Li-Cycle Corp. [87] была основана в 2016 году в Торонто. На данный момент Li-Cycle Corp является крупнейшим предприятием по переработке литий-ионных батарей в Северной Америке. Продуктами переработки ЛИА являются соли лития и тяжелых металлов, необходимые для получения катодных материалов для производства литий-ионных батарей. В 2018 году Li-Cycle Corp. запатентовала технологию гидрометаллургической переработки литий-ионных батарей [88]. На рисунке 10 представлена схема переработки литий-ионных аккумуляторов по технологии Li-Cycle с основными этапами переработки.

Литий-ионные аккумуляторы разряжают до 1-2 В, после чего измельчают в водной среде при температуре около 60 °С шредерной установкой до крупности не более 10 мм. Магнитной сепарацией отделяют магнитную и немагнитную фракции. Немагнитная фракция поступает на вихретоковую сепарацию, где от основной массы отделяется алюминий. Далее основная масса идет на выщелачивание в серной кислоте с пероксидом водорода.

Из раствора выщелачивания медь извлекается сорбцией на хелатную смолу Lewatit TP207 (иминодиацетат), Dowex M4195 (бис-пиколиламин) или экстрагируется с помощью LIX 84 (кетоксим). Из резекстракта или десорбата медь выделяется электроэкстракцией.

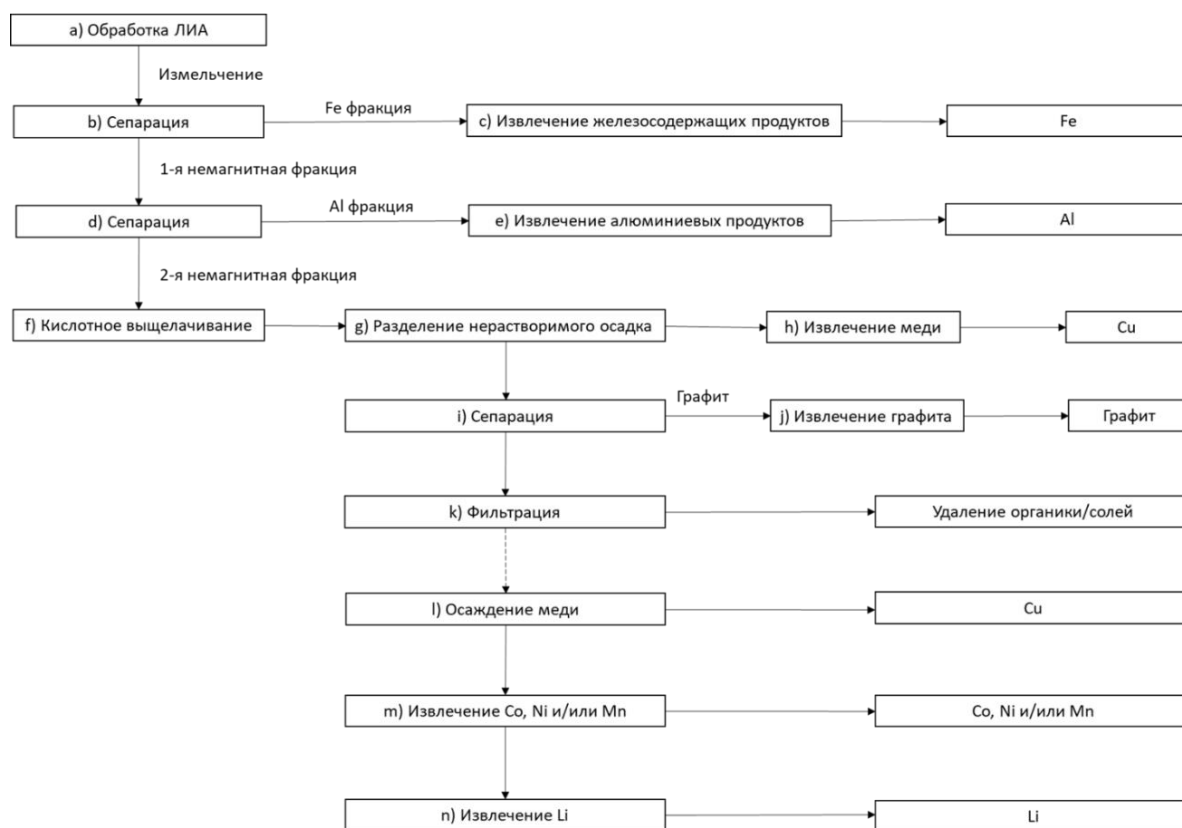


Рисунок 10 – Ключевые этапы технологии Li-Cycle переработки литий-ионных аккумуляторов

Из азотнокислого или солянокислого рафината никель кобальт и марганец выделяют в виде гидроксидов или карбонатов действием NaOH или Na_2CO_3 , соответственно. В случае сернокислого выщелачивания с пероксидом водорода рафинат подают на выпаривание для получения сульфатов Co , Ni и/или Mn при этом авторы работы [88] не приводят способ разделения Ni , Co и Mn . Выделение лития заключается в осаждении технического карбоната лития действием карбоната натрия с последующим растворением карбоната лития посредством барботирования углекислым газом и получением растворимого бикарбоната лития. Раствор, содержащий бикарбонат лития, очищают от примесей кальция и магния сорбцией, после чего осаждается чистый карбонат лития.

Преимуществом данной технологии является высокое извлечение ценных компонентов, в том числе и лития. Недостатком данного способа является многостадийность процесса и сложность аппаратного оформления.

Технология Retriev

Компания Retriev Technologies Inc разработала технологию регенерации оксида лития из отработанных литий-ионных батарей [89]. Авторы отмечают, что по данной технологии катодные материалы могут быть переработаны до получения оксида лития чистотой 95 %, пригодного для повторного использования в литий-ионных аккумуляторах. На первом этапе литий-ионные батареи измельчают под струей воды и/или азота в мельнице или дробилке. При этом катодный и анодный материалы измельчаются до состояния суспензии, а корпусные пластиковые и металлические детали до более грубого состояния, благодаря чему их далее можно удалить просеиванием. Полученный подрешетный продукт, который представляет собой более мелкую фракцию смеси катодного и анодного материалов, фильтруют и подвергают термообработке при температуре 500 °С на воздухе или в окислительной атмосфере в течение 1-2 часов. При этом происходит разрушение связующего вещества анодного материала, который препятствует последующей стадии флотации. Полученный материал направляют на флотацию для отделения флотируемых углеродных частиц от катодных материалов. Катодный материал (камерный продукт флотации) отфильтровывают, смешивают с достаточным количеством гидроксида лития, необходимого до восполнения необходимого уровня лития в катоде (1-2 масс. %), обжигают при температуре 600-700 °С, измельчают и просеивают до соответствующего размера частиц.

Данная технология позволяет вернуть катодные материалы в процесс производства ЛИА, однако возникает необходимость сортировки аккумуляторов по типу катодного материала. Технология предусматривает переработку аккумуляторов только с графитовым анодом и не позволяет перерабатывать аккумуляторы с LTO анодом.

Технология Toxco

Еще одну технологию переработки литий ионных аккумуляторов представила Канадская компания Toxco в 1998 году [90]. Разряженные литий ионные батареи погружают в жидкий азот, снижая тем самым реакционную способность лития. После этого батарею измельчают в молотковой дробилке или

мельнице. Измельченные компоненты направляют в реактор с водой. Литий вступает в реакцию с водой, в то время как оксиды других металлов (Ni, Co, Mn) остаются в осадке. Для предотвращения образования H_2S , pH в реакторе корректируют гидроксидом лития до pH не менее 10. Использование гидроксида лития вместо гидроксида натрия исключает необходимость дальнейшей очистки от ионов натрия, в результате чего существенно повышается ценность конечного литиевого соединения. По мере растворения литийсодержащих отходов раствор насыщается солями лития. При пресыщении раствора соли лития выпадают в осадок. Осадок отфильтровывают и растворяют в слабokonцентрированной серной кислоте. С помощью электродиализа из полученного раствора осаждают гидроксид лития. Часть гидроксида лития возвращают на корректировку pH на стадии водного выщелачивания, другая часть идет на осаждение карбоната лития при пропускании CO_2 через раствор гидроксида натрия.

Недостатком технологии является необходимость утилизации водорода при электродиализе.

Технология LithoRec (Duesenfeld)

Исследовательский проект LithoRec [91-93] был запущен компанией Volkswagen в 2009 году с целью изучения способов экологических утилизации литий-ионных тяговых батарей. В настоящее время на основе этой технологии (рисунок 11) открыт пилотный завод в Вендебурге.

Батарейный модули сначала разряжают для обеспечения безопасной разборки и дробления (20 мм). Измельчение проводят в инертной атмосфере для предотвращения воспламенения растворителя электролита. Измельченный продукт сушится при температуре 100-140 °C в течение 5 ч. Затем просушенный продукт классифицируют с целью удаления стальных, медных, алюминиевых и пластмассовых фрагментов. Далее происходит измельчение до фракций менее 10 мм. Полученный продукт снова классифицируют для удаления остатков алюминиевой, медной фольги и сепараторов.

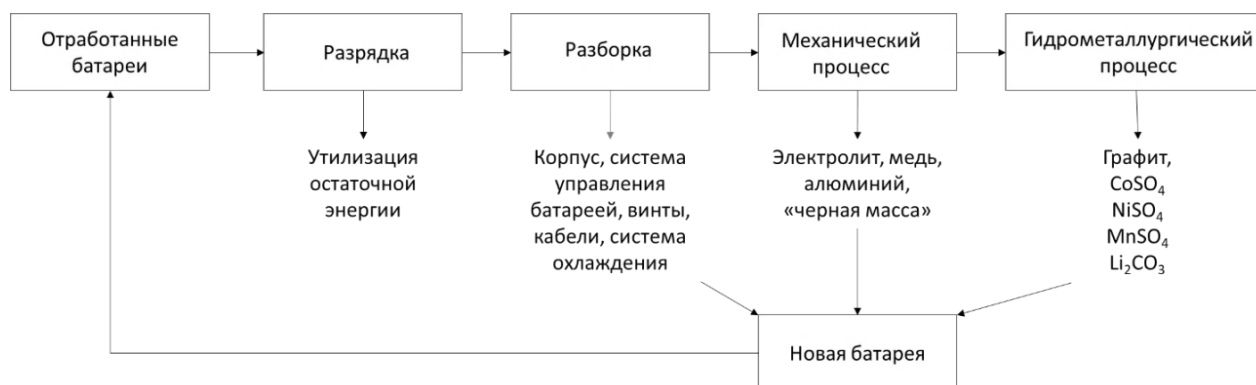


Рисунок 11 - Ключевые этапы технологии LithoRec (Duesenfeld) переработки литий-ионных аккумуляторов [91]

Полученную смесь катодного и анодного материала (так называемая «черная масса») подвергают гидрометаллургической переработке. Процесс начинается с выщелачивания черной массы в растворе серной кислоты (обычно используется разбавленная H_2SO_4) в присутствии восстановителя (например, H_2O_2) при температуре 60–90 °C. В ходе этого процесса литий, никель, кобальт и марганец переходят в раствор в виде сульфатов, тогда как графит и углеродные добавки остаются в твердом осадке.

Полученную пульпу фильтруют для отделения нерастворимого графитового остатка. Далее из фильтрата путем корректировки pH осаждают соединения переходных металлов (Ni, Co, Mn) в виде гидроксидов или карбонатов. Литий, обладающий высокой растворимостью своих солей, остается в маточном растворе. После дополнительной очистки раствора от примесей (в том числе фторид-ионов, образовавшихся при разложении остатков LiPF_6), литий осаждают в виде карбоната лития или гидроксида лития.

Rockwood Lithium

Компания Rockwood Lithium GmbH является одним из крупнейших производителей литиевой продукции. В 2013 году сотрудниками компании был предложен способ извлечения лития из отработанных литий-марганец оксидных аккумуляторов [94], который заключается в выщелачивании фракции ЛИА в щавелевой кислоте при температуре 30-70 °C при соотношении жидкое/твердое 4-4,5:1. Полученный осадок отмывают водой и объединяют промывочный раствор

с маточным. Из полученного раствора осаждают гидроксид марганца, а из оставшегося литийсодержащего раствора осаждают хлорид, сульфат или карбонат лития. Таким образом может быть получен карбонат лития, пригодный для использования активного материала в литий-ионных аккумуляторах.

В таблице 14 приведены некоторые крупные компании, занимающиеся промышленной переработкой литий-ионных аккумуляторов [95, 96].

Таблица 14 – Некоторые компании, перерабатывающие ЛИА [95, 96]

Компания	Локация	Мощность, т ЛИА/год	Технология	Конечный продукт
Umicore	Бельгия	7000	Пирометаллургия, гидрометаллургия	CoCl ₂
Retriev Technologies (Toxco)	США/ Канада	4500	Обогащение, гидрометаллургия	Li ₂ CO ₃
Li-Cycle	США/ Канада	10000	Обогащение, гидрометаллургия	Li ₂ CO ₃ , CoSO ₄ , NiSO ₄
Redwood Materials	США	18000	Обогащение, гидрометаллургия	Li ₂ CO ₃ , NiSO ₄ , CoSO ₄ , графит
Akkuser ltd	Финляндия	4000	Обогащение	Металлический порошок
Accurec GmbH	Германия	6000	Пирометаллургия, гидрометаллургия	Кобальтовый сплав, Li ₂ CO ₃
INMETCO	США	нд	Пирометаллургия	Ni, Co, Cu
Duesenfeld (LithoRec)	Германия	2000	Обогащение, гидрометаллургия	Li ₂ CO ₃ , NiSO ₄ , CoSO ₄ , MnSO ₄ , графит
Dowa	Япония	1000	Пирометаллургия	Co, Ni, Mn
SungEel Hitech	Южная Корея	24000	Гидрометаллургия	Li ₃ PO ₄ , NMC
Gliencore plc.	Канада/ Норвегия	7000	Пирометаллургия, гидрометаллургия	Сплав Co-Ni-Cu

Способы обогащения, указанные в таблице 14, представляют собой разборку, измельчение, флотацию, сепарацию и другие методы, не предполагающие изменение химического состава компонентов литий-ионных аккумуляторов.

1.5 Выводы по главе 1

1. Россия обладает широкой сырьевой базой лития – как рудного, так и гидроминерального. При этом разработка рудных месторождений в текущих условиях экономически нецелесообразна по сравнению с южноамериканскими зарплатами.

2. Наиболее перспективным первичным источником лития в РФ являются пластовые воды нефтяных и газовых месторождений с содержанием Li от 5 до 500 мг/дм³ и общей минерализацией 50–500 г/дм³. В отличие от традиционных саларов, российские рассолы характеризуются повышенным содержанием щелочноземельных металлов, сумма концентраций которых на два порядка превышает концентрацию лития (высокий показатель R).

3. Среди технологий прямого извлечения лития (DLE) для российских гидроминеральных ресурсов наиболее адаптируемой является сорбция с использованием двойного гидроксида алюминия-лития (ДГАЛ-Cl). Этот метод уже применяется за рубежом (Китай, Аргентина), экологичен, позволяет селективно извлекать Li из хлоридных рассолов, однако требует высокой минерализации, узкого диапазона pH (5-8), а сорбент имеет ограниченную емкость (до 7 мг/г).

4. Другие методы DLE (ионный обмен на Li-Mn и Li-Ti шпинелях, мембранный электролиз, нанофильтрация, жидкостная экстракция) находятся на стадии исследований или пилотных испытаний. Их применение к российским рассолам с высоким соотношением Mg/Li и Ca/Li требует дополнительной оценки, особенно в части стабильности материалов и энергозатрат.

5. Вторичное литиевое сырье (отработанные литий-ионные аккумуляторы) становится все более значимым – доля Li в производстве аккумуляторов достигла 83 % (2022 г.), и к 2030 году ожидается пятикратный рост их количества. Однако переработка ЛИА осложняется логистикой (опасный груз), сложностью и разнообразием химического состава катодных материалов, наличием металлических токосъемников, полимерных сепараторов и графита, а также рисками возгорания при измельчении.

5. Пирометаллургические методы переработки ЛИА приводят к значительным потерям лития со шлаком, поэтому предпочтение отдается гидрометаллургическим технологиям. Наиболее крупные действующие процессы (Li-Cycle, Retriev, Toxco, LithoRec/Duesenfeld) включают стадии разряда, измельчения, магнитной/вихретоковой сепарации, выщелачивания и последовательного осаждения соединений Co, Ni, Mn и Li₂CO₃.

6. Ключевыми проблемами при переработке «черной массы» остаются: необходимость сортировки по типу катодного материала, удаление фтора и фосфора из электролита, а также регенерация графита и электролитных солей. В рассмотренных технологиях разделение Ni, Co, Mn часто не предусмотрено – выделяют их смешанные гидроксиды или сульфаты, что снижает ценность конечной продукции.

В результате анализа имеющейся информации были сформированы цели и задачи настоящего исследования.

Целью работы является разработка научно-обоснованных технологических решений получения карбоната лития из первичного (пластовые воды) и вторичного («черная масса» отработанных литий-ионных аккумуляторов) сырья с использованием сорбционных процессов.

Задачи исследования:

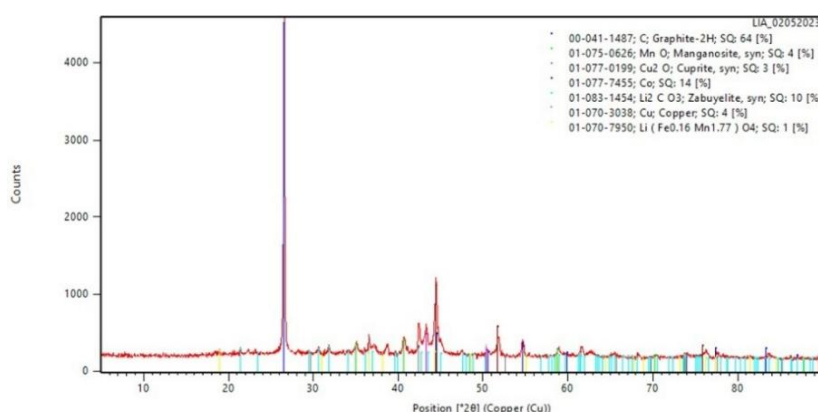
- изучение процесса сорбции лития из пластового рассола в статических и динамических условиях;
- синтез литийселективного сорбента для сорбции лития из высокоминерализованного рассола;
- изучение процесса выщелачивания лития из «черной массы» отработанных ЛИА;
- выбор сорбционных материалов для ионообменной очистки литиевого концентрата;
- разработка технологических и аппаратурных схем производства карбоната лития из первичного и вторичного сырья;
- выбор коррозионно-устойчивых материалов для аппаратов производственной линии;
- расчет экономических показателей эффективности проекта получения карбоната лития из первичного сырья.

Глава 2 Методические и теоретические подходы к исследованию процессов извлечения лития

2.1 Характеристика объектов исследования

Характеристика вторичного литиевого сырья

В качестве вторичного литиевого сырья была использована «черная масса», полученная просеиванием фракции измельченных в шредерной установке отработанных литий-ионных аккумуляторов на лабораторном сите с размером ячейки 1,60 мм. «Черная масса» представляет собой черный пылящий мелкокристаллический порошок (рисунок 12), обладающий гидрофобными свойствами, нерастворимый в воде.



а)



б)

Рисунок 12 – «Черная масса» отработанных литий-ионных аккумуляторов: а) рентгенограмма образца «черной массы» отработанных ЛИА; б) внешний вид «черной массы» отработанных литий-ионных аккумуляторов

Для элементного анализа состава черной массы навеска массой 0,5 г растворяли в 40 см³ смеси серной и хлорной кислот в соотношении 1:1 при нагреве до 200 °С в течение 4 ч, что позволило полностью растворить графитовую составляющую «черной массы». Полученный раствор разбавляли до 100 см³ 6 М соляной кислотой в мерной колбе и анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Результаты АЭС-

ИСП анализа представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Массовая доля элементов в «черной массе» ЛИА по результатам АЭС-ИСП

Массовая доля, %								
Ti	Mn	Cu	Fe	Ni	Al	P	Li	Co
0,08	7,48	2,47	0,87	9,72	3,39	0,68	3,15	14,97

«Черная масса» представлена несколькими типами катодных и анодных материалов, а также мелкодисперсными частицами пластин меди и алюминия, которые используются в качестве токоподводов. Содержание лития составило 3 %, что согласуется с литературными данными [97].

Рентгенофазовый анализ (таблица 16) показал наличие в образце «черной массы» 64 % графита, что существенно превышает теоретическое его содержание по результатам АЭС-ИСП. По всей видимости это связано с тем, что некоторая часть фаз была не идентифицирована в связи со сложным химическим составом образца.

Таблица 16 – Фазовый состав «черной массы» отработанных ЛИА

№ карточки в PDF	Формула	Минерал	Концентрация, масс. %
00-041-1478	C	Graphite-2H	64
01-075-0626	MnO	Manganosite	4
01-077-0199	Cu ₂ O	Cuprite	3
01-077-7455	Co	Cobalt	14
01-083-1454	Li ₂ CO ₃	Zabuyelite	10
01-070-3038	Cu	Copper	4
01-070-7950	Li(Fe _{0,16} Mn _{1,77})O ₄	Lithium Iron Manganese Oxide	1

Характеристика первичного литиевого сырья

В качестве первичного источника лития использовали литийсодержащий рассол Кембрийского водоносного горизонта, АЭС-ИСП анализ которого представлен в таблице 17.

Таблица 17 - Результат АЭС-ИСП анализа литиеносного рассола

Содержание, г/дм ³							
Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	B	S	Сумма солей
0,24	30,59	12,80	64,93	10,86	0,22	0,05	≈321

На содержание нефтепродуктов пластовую воду анализировали по методике [98]. Концентрация нефтепродуктов в рассоле – 7,1 мг/дм³, показатель pH 6,5, плотность рассола – 1,32 г/см³.

2.2 Материалы и реактивы

Реактивы

Реактивы, использованные для вскрытия (растворения) «черной массы» с целью анализа и для ее выщелачивания: HClO₄ - кислота хлорная «хч» (ТУ 6-09-2878-84); H₂SO₄ - кислота серная «хч» (ГОСТ 4204-77); HCl - кислота соляная «хч» (ГОСТ 3118-77), HNO₃ - кислота азотная «хч» (ГОСТ 4461-77); H₂O₂ - пероксид водорода марка А (ГОСТ 177-88); Ca(OCl)₂ - гипохлорит кальция марка Б (ГОСТ 25263-82); N₂H₄·H₂O - гидразин гидрат (ГОСТ 19503-88); C₁₂H₂₅SO₄Na - лаурилсульфат натрия «чда» (ТУ 6-09-64-75).

При анализе содержания нефтепродуктов методом флуориметрии применяли C₆H₁₄ - гексан «осч» (ТУ 2631-001-54260861-13); C₆H₁₄ - гексан «хч» (ТУ 2631-158-44493179-13).

Для приготовления модельного раствора, имитирующего литиевый концентрат при изучении сорбции кальция, магния и бора, были использованы NaCl - натрий хлористый «хч» (ГОСТ 4233-77); KCl - калий хлористый «1 сорт» (мелкий) (ГОСТ 4568-95); MgCl₂·6H₂O - магний хлористый 6-водный «чда» (ГОСТ 4209-77); CaCl₂ - кальций хлористый технический «1 сорт» (ГОСТ 450-77); LiCl·H₂O - лития хлорида моногидрат «хч» (ТУ 6-09-3751-83), H₃BO₃ - борная кислота марки А (ГОСТ 18704-78). Хлорид лития совместно с карбонатом лития Li₂CO₃ квалификации «ч» (ТУ 6-09-3728-83) были взяты как компоненты модельных растворов при коррозионных испытаниях.

Для приготовления модельного раствора, имитирующего раствор выщелачивания «черной массы», при изучении сорбции алюминия были использованы LiOH·H₂O - моногидрат гидроксида лития «хч» (ТУ 6-09-3763-85) и AlCl₃·6H₂O - 6-водный хлористый алюминий «ч» (ГОСТ 3759-75).

Для осаждения карбоната лития применяли Na₂CO₃ - карбонат натрия «хч»

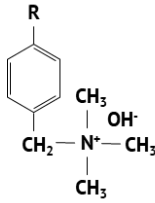
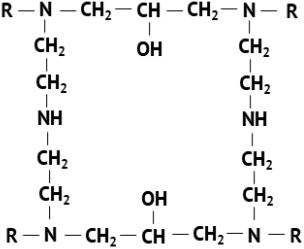
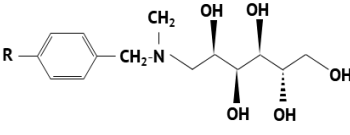
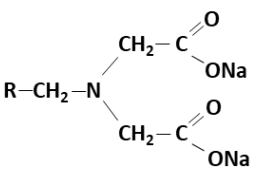
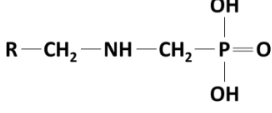
(ГОСТ 83-79).

При синтезе литий-селективного сорбента применяли $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$ - полиалюминийхлорид 30 % (CAS: 1327-41-9); $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ - моногидрат гидроксида лития «хч» (ТУ 6-09-3763-85); $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na})_n$ - альгинат натрия (CAS 9005-38-3); $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NaO}_8$ - карбоксиметилцеллюлозу, натриевую соль (CAS: 9004-32-4).

Ионообменные смолы

Для сорбции использовались аниониты и катиониты, представленные в таблице 18.

Таблица 18 – Используемые ионообменные смолы

№	Наименование	Активная группа	Структура активной группы	Рабочая форма
Анионообменные смолы				
1	Purolite A500	Четвертичный амин		OH^-
2	АН 31	Третичный амин, Вторичный амин		OH^-
3	Diaion CRB05	N-метилглюкамин		OH^-
Катионообменные смолы				
4	Diaion CR11	Иминодиацетатная		Na^+
5	Purolite S950	Аминофосфоновая		Na^+

Фильтрующие материалы

Для удаления нефтепродуктов и взвеси железа из рассола использовали диатомитовую загрузку DIAMIX Aqua (ООО «Новотеррика»), активированный

уголь МАУ-200 (ООО НПП «Полихим», Россия), каталитическую загрузку МФУ (ЗАО «АЛСИС», Россия), Сорбенты АС и МС (ЗАО «АЛСИС», Россия). Характеристики используемых фильтрующих материалов представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Характеристики используемых фильтрующих материалов

Показатель	Фильтрующие материалы				
	АС	МС	DIAMIX Aqua	МФУ	МАУ-200
Характеристики					
Насыпная плотность, кг/м ³	700 ± 20	1200 ± 50	750	1350-1430	540
Удельная поверхность, м ² /г	150 ± 30	60 ± 10			
Истираемость, %	0,06	0,01	0,1	0,01	15
Измельчаемость, %	0,04	19	0,06	0,25	
Емкость по нефтепродуктам в динамических условиях, г/кг	170	80	500		280
Расчетная емкость по железу и взвешенным веществам, г/дм ³	1	1			
рН	≥ 5,8	≥ 5	6,7-7,5		
Фракция, мм	0,7-1,5	0,7-1,5	0,3-0,8		0,9-2,5
Рекомендуемые рабочие условия					
Высота слоя, см	40 - 100	40 - 100	40	40-100	
Скорость фильтрации, м/ч	10-20	10-15	10-16	7-15	5-20
Скорость обратной промывки, м/ч	20	50-60	20-25	30-36	

2.3 Оборудование

В сорбционных экспериментах использовали ионообменные колонны объемом 40 см³ (ИОК ВЗОР 20X16X200, «ВЗОР», Россия). Подачу раствора в колонну осуществляли перистальтическим насосом Cole-Parmer 7523-90 MasterFlex L/S (Cole-Parmer, США). Для фракционирования выходящих из колонны растворов применяли коллектор фракций BUCHI C-660 (BÜCHI Labortechnik AG, Швейцария). Для сорбции в статических условиях использовали орбитальный шейкер ELMi S-3L.A20 (ELMI Ltd., Латвия).

Растворы анализировали методом АЭС-ИСП с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP 7400 Radial (Thermo Fisher Scientific, США). Содержание нефтепродуктов в растворе определяли на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ-02 (ООО «Люмэкс», Россия)». Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на порошковом дифрактометре Malvern

Panalytical Empyrean (Malvern Panalytical B.V., Нидерланды). Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на синхронном термоанализаторе – STA 449 F3 Jupiter® (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия).

Для отбора и разбавления анализируемых проб использовали 1-канальную автоматическую пипетку Eppendorf Research Plus (Eppendorf AG, Германия). Контроль pH растворов осуществляли с помощью портативного pH-метра Mettler-Toledo Seven2Go (Mettler-Toledo, Швейцария). Для взвешивания использовали аналитические весы CAUW-220D (CAS Corporation, Южная Корея).

Плотность рассола определяли с помощью портативного плотномера Mettler-Toledo Density2Go (Mettler-Toledo, Швейцария).

Для коррозионных испытаний использовали водяную баню BÜCHI B-491 (BÜCHI Labortechnik AG, Швейцария).

2.4 Методика проведения водного выщелачивания «черной массы» литий-ионных аккумуляторов

Водное выщелачивание «черной массы» проводили в титановых тиглях объемом 100 см³ при различном соотношении Ж:Т (10, 50, 100 и 200) в течение 2-х часов. Для создания единых условий выщелачивания использовали 5-позиционную мешалку IKA RT5.

Для снятия кинетических кривых выщелачивания лития водное выщелачивание «черной массы» проводили в титановом стакане объемом 600 см³ при температурах 25 °С и 80 °С в течение 2-х часов при постоянном перемешивании на магнитной мешалке IKA C-MAG HS 7. С учетом необходимости моделирования реальной производственной ситуации, соотношение Ж:Т было взято равным 10. Отбор пробы раствора осуществляли по 5 см³ с интервалами 5, 10, 20, 30, 60 и 120 мин для определения содержания лития методом ИСП-АЭС.

Растворы, полученные в процессе снятия кинетических кривых, объединяли и готовили модельный раствор, содержащий ионы алюминия и лития, для исследования сорбции алюминия в статических и динамических условиях.

2.5 Методика проведения сорбции в статических условиях

Сорбцию исследуемых элементов в статических условиях проводили путем перемешивания навески воздушно-сухого ионита массой от 0,25 г до 1,2 г, взвешенной с точностью 0,001 г, с аликвотой водного раствора объемом от 10 до 50 см³ на перемешивающем устройстве в течение 24 ч. Растворы до и после насыщения анализировали на содержание исследуемых элементов методом АЭС-ИСП, а статическую обменную емкость (COE) рассчитывали по формуле (21) [99]:

$$COE = \frac{(C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot V}{m_{\text{сорбента}}}, \text{ мг/г} \quad (21)$$

где C_0 – исходная концентрация элемента в растворе, мг/дм³; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация элемента в растворе, мг/дм³; V – объем раствора, дм³; $m_{\text{сорбента}}$ – масса сорбента, г.

Оценку избирательности сорбента по отношению к ионам примесных элементов (А) производили относительно поглощаемых ионов (В) по уравнению (22) [100]:

$$D_{A,B} = \frac{Kd_A}{Kd_B} = \frac{\bar{C}_A C_B}{\bar{C}_B C_A} \quad (22)$$

где Kd_A и Kd_B – коэффициенты распределения ионов А и В, соответственно, между фазами сорбент-раствор; $\bar{C}_A$ и $\bar{C}_B$ – концентрации ионов А и В в фазе насыщенного сорбента (десорбата), мг/дм³; C_A и C_B – концентрации ионов А и В в исходном растворе, мг/дм³.

2.6 Методика проведения сорбции в динамических условиях

Сорбцию различных элементов в динамических условиях проводили путем пропускания исходного раствора через сорбционную колонку, заполненную набухшим ионитом. Подачу растворов проводили при помощи перистальтического насоса. Фильтраты после колонки собирали по фракциям, измеряли объем и анализировали методом АЭС-ИСП на содержание поглощаемого элемента. По результатам анализа фильтратов определяли значения динамической обменной

емкости (ДОЕ) и полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) [101, 102]:

$$\text{ДОЕ} = \sum_{i=1}^m \frac{(C_0 - C_i) \cdot V_i}{V_{\text{сорбента}}}, \text{ мг/см}^3 \quad (23)$$

где m – количество фракций рассола, пропущенных через сорбент до «проскока» ионов лития в рафинат; C_0 – концентрация элемента в рабочем растворе для сорбции, мг/дм³; C_i – концентрация ионов лития в i -той фракции рафината, мг/дм³; V_i – объем i -той фракции рафината, дм³; $V_{\text{сорбента}}$ – объем сорбента в колонке, см³;

$$\text{ПДОЕ} = \sum_{i=1}^n \frac{(C_0 - C_i) \cdot V_i}{V_{\text{сорбента}}}, \text{ мг/см}^3 \quad (24)$$

где n – количество фракций рассола, пропущенных через сорбент до полного насыщения; C_0 – концентрация элемента в рабочем растворе для сорбции, мг/дм³; C_i – концентрация ионов лития в i -той фракции рафината, мг/дм³; V_i – объем i -той фракции рафината, дм³; $V_{\text{сорбента}}$ – объем сорбента в колонке, см³.

По результатам анализа элюата определяли рабочую емкость сорбента (РЕ):

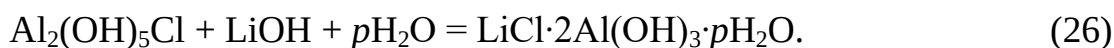
$$\text{РЕ} = \sum_{i=1}^b \frac{C_i \cdot V_i}{V_{\text{сорбента}}}, \text{ мг/см}^3 \quad (25)$$

где b – количество фракций элюата; C_i – концентрация ионов лития в i -той фракции элюата, мг/дм³; V_i – объем i -той фракции элюата, дм³; $V_{\text{сорбента}}$ – объем сорбента в колонке, см³.

По полученным данным строили выходные кривые сорбции и десорбции. Оценку избирательности сорбента по отношению к ионам примесных элементов производили относительно поглощаемых ионов по уравнению (22).

2.7 Методика синтеза литий-селективного сорбента

Для сорбции лития из рассолов был синтезирован литий-селективный сорбент на основе слоистого двойного гидроксида алюминия-лития. В основе синтеза лежит реакция осаждения смешанного гидроксида алюминия-лития:



В качестве связующего вещества использовали полисахариды: альгинат натрия и карбоксиметилцеллюлозу. Для определения типа и оптимального количества связующего проводили серию экспериментов по синтезу литий-селективного сорбента, в которых количество вводимого связующего варьировали от 0,5 до 12 % от массы полиалюминийхлорида.

Навеску полиалюминийхлорида растворяли в воде при соотношении Ж:Т, равном 2, затем добавляли полисахарид (альгинат натрия или карбоксиметилцеллюлозу) в количестве от 0,5 до 12 % от массы полиалюминийхлорида (таблица 20).

Таблица 20 – Условия синтеза литий-селективного сорбента

№ эксп.	Массовая доля связующего, %	Масса полиалюминий хлорида, г	Масса связующего, г	Объем раствора 2 М LiOH, см ³
1	0,5	20	0,2	105
2	2	20	0,4	105
3	4	20	0,8	105
4	6	20	1,2	105
5	8	20	1,6	105
6	10	20	2,0	105
7	12	20	2,4	105

К полученной смеси при постоянном перемешивании и нагреве до 60 °С добавляли 105 см³ 2 М раствора гидроксида лития до достижения pH 8,5-9,5. После двух часов постоянного перемешивания и нагрева пульпу обезвоживали вакуум-фильтрацией на воронке Бюхнера. Полученную пасту экструдировали в гранулы, используя фильеры с диаметром отверстий 1 мм. Полученные гранулы сушили при комнатной температуре в течение 4-х суток.

2.8 Методика определения механической прочности сорбента

Механическая прочность зернистых фильтрующих материалов характеризуется истираемостью и измельчаемостью. В основе методики для определения механической прочности образца Al-Li-СДГ сорбента использовали ГОСТ 51641-2000 [103]. Навеску сорбента массой 150 г промывали водой, высушивали и просеивали через сита с размерами ячейки 2,0 и 0,5 мм. Навеску

сорбента массой 100 г, прошедшего через сито 2,0 мм и оставшегося на сите 0,5 мм, переносили в 250 см³ колбу, наполненную 150 см³ воды. Колбу герметично закрывали и выдерживали в течение 24 ч при постоянном перемешивании на орбитальном шейкере ELMi S-3L.A20. После этого сорбент отделяли от воды вакуумной фильтрацией, высушивали и просеивали через сита с размером ячейки 0,5 мм и 0,25 мм. Массовая доля сорбента, прошедшего через сито с размером ячейки 0,5 мм и оставшегося на сите с размером ячейки 0,25 мм, характеризует измельчаемость, а массовая доля сорбента, прошедшего через сито с размером ячейки 0,25 мм, характеризует истираемость.

2.9 Методика определения набухаемости сорбента

Для определения набухаемости сорбент объемом 3 см³ вымачивали в воде и помещали в мерный цилиндр объемом 10 см³. Набухаемость определяли по формуле [104]:

$$H = \frac{V_{\text{влажн}} - V_{\text{сух}}}{V_{\text{сух}}} \cdot 100, \quad (27)$$

где H – набухаемость, %; $V_{\text{сух}}$ – объем сухого сорбента, см³; $V_{\text{влажн}}$ – объем влажного сорбента, см³.

2.10 Математическое моделирование кинетики сорбции и выщелачивания лития

Для построения кинетической кривой сорбции лития в статических условиях навеску синтезированного сорбента Al-Li-СДГ массой 2,76 г переносили в мерный цилиндр, заполненный водой, и определяли объем набухшего сорбента. Затем сорбент переносили в колонку и промывали 8-ю колоночными объемами воды при удельной скорости потока 2 КО/ч для десорбции лития. После этого сорбент извлекали из колонки, отделяли от воды вакуум-фильтрацией на фильтре Шотта и сушили. Высушенный сорбент помещали в колбу объемом 250 см³, наполненную 150 см³ литийсодержащего рассола, и запускали перемешивание рассола и

сорбента на орбитальном шейкере. Пробы рассола из колбы отбирали по 5 см³ с интервалом 2, 5, 10, 30, 60 и 120 мин. Статическую обменную емкость (COE) определяли по уравнению (21).

Для анализа экспериментальных данных по кинетике выщелачивания лития из «черной массы» использовали модели псевдопервого (PFO), псевдовторого порядка (PSO), модель Еловича, модель сжимающегося ядра и модель Аврами. Для анализа экспериментальных данных по кинетике сорбции лития использовали модели псевдопервого, псевдовторого порядка, модель Еловича, модель Бойда и модель Вебера-Морриса.

Извлечение лития рассчитывали по формуле:

$$x = \frac{C_t \cdot V}{m_0 \cdot \omega}, \quad (28)$$

где C_t – концентрация лития в момент времени t , мг/дм³; V – объем раствора, дм³; m_0 – масса исходной навески образца («черная масса»), г; ω – массовое содержание лития в исходном образце, мг/г.

Модель псевдопервого порядка [105] предполагает, что скорость сорбции пропорциональна числу свободных сорбционных центров в данный момент времени. Это может соответствовать лимитированию процесса диффузией через пограничный слой (внешняя диффузия) на начальных стадиях или случаю, когда химическое взаимодействие формально описывается кинетикой первого порядка. Для проверки применимости модели экспериментальные данные представляются в координатах $\ln(Q_e - Q_t)$ от t . В пользу применимости свидетельствует линейный характер зависимости с высоким коэффициентом детерминации ($R^2 \rightarrow 1$).

Модель псевдовторого порядка [106] предполагает, что скорость сорбции пропорциональна квадрату числа свободных сорбционных центров. Эта модель часто адекватно описывает процессы, лимитируемые химическим взаимодействием (хемосорбцией) на поверхности сорбента, при котором происходит образование прочных химических связей между сорбатом и функциональными группами сорбента. Она также может отражать вклад процессов, контролируемых диффузией в порах (внутренняя диффузия) на более

поздних стадиях. Для проверки применимости модели экспериментальные данные представляются в координатах t/Q_t от t .

Модель Еловича [107] изначально разработана для описания хемосорбции, однако иногда применяется для моделирования кинетики выщелачивания, когда процесс лимитируется химической реакцией на гетерогенной поверхности. Применимость модели Еловича оценивается по детерминации линеаризованной зависимости $Q_t = f(\ln t)$.

Модель Еловича также позволяет рассчитать энергию активации через коэффициент α [108]:

$$E_a = R \cdot \frac{\ln\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}, \quad (29)$$

где T_1 и T_2 – температура выщелачивания, К; α_1 и α_2 – начальная скорость выщелачивания из модели Еловича при T_1 и T_2 , соответственно, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, R – универсальная газовая постоянная $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

С целью получения достоверных кинетических параметров и последующего объективного сравнения моделей псевдопервого порядка, псевдовторого порядка и Еловича проводили нелинейный регрессионный анализ экспериментальных данных, используя программу Microsoft Excel с надстройкой «Поиск решения нелинейных задач методом ОПГ» (GRG Nonlinear), минимизируя сумму квадратов отклонений (SSE). Начальные приближения параметров (Q_e , k_1 , k_2 , α , β) задавали, исходя из экспериментальной равновесной емкости и линеаризованных графиков. Параметры моделей уточняли путем прямой минимизации суммы квадратов остатков (SSE) с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта [109, 110]

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{e,i}^{exp} - q_{e,i}^{calc})^2 \rightarrow \min, \quad (30)$$

где $q_{e,i}^{exp}$ – экспериментальные значения емкости, $\text{мг}/\text{г}$; $q_{e,i}^{calc}$ – расчетные значения емкости, $\text{мг}/\text{г}$; n – количество экспериментальных точек.

Для сравнения качества моделей использовали информационные критерии Акаике [111] (Akaike Information Criterion, AIC) с поправкой на малую выборку

[112] (AICc) и Байеса [113] (BIC – Bayesian Information Criterion), рассчитанные по формулам:

$$AICc = n \cdot \ln\left(\frac{SSE}{n}\right) + 2k + \frac{2k(k+1)}{n-k-1}, \quad (31)$$

$$BIC = n \cdot \ln\left(\frac{SSE}{n}\right) + k \cdot \ln(n), \quad (32)$$

где SSE – сумма квадратов ошибок, n – число точек, k – число параметров модели.

Наилучшей считали модель с минимальными значениями AICc и BIC.

Для анализа кинетики выщелачивания лития также была применена модель Аврами [114], первоначально разработанная для описания фазовых превращений и кристаллизации в твердых телах. В последние годы данная модель успешно используется для описания процессов выщелачивания, когда реакция протекает через зарождение и рост новых фаз или активацию центров реакции. График в координатах $\ln(-\ln(1-x))$ от $\ln t$ позволяет определить кинетические параметры: показатель n – по углу наклона прямой, а константу скорости k – по отрезку, отсекаемому на оси ординат. Рассчитанные по модели Аврами константы скорости реакции при различной температуре позволяют оценить кажущуюся энергию активации из соотношения уравнения Аррениуса:

$$E_a = R \cdot \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}, \quad (33)$$

где E_a – кажущаяся энергия активации (Дж/моль); R – универсальная газовая постоянная $R = 8,314$ Дж/(моль·К); T – температура, К; k – константа скорости реакции, мин⁻¹.

Модель Вебера-Морриса [115] является широко используемым эмпирическим инструментом для идентификации лимитирующей стадии в гетерогенных процессах сорбции. Для проверки применимости модели экспериментальные данные представляют в координатах $Q_t = f(\sqrt{t})$. Цель использования модели Вебера-Морриса – выявить один или несколько линейных

участков на полученной зависимости, каждый из которых описывает соответствующую лимитирующую стадию процесса.

Модель Бойда [116] позволяет дифференцировать вклад внешней и внутренней диффузии в общую скорость процесса. Если экспериментальные данные подчиняются модели внутренней диффузии Бойда, то B является константой. В этом случае линейная зависимость Bt от t , проходящая через начало координат, указывает на то, что процесс контролируется внутренней диффузией в частицах сорбента. Нелинейность графика Bt от t указывает на то, что процесс контролируется внешней диффузией или химической реакцией на поверхности.

Для построения зависимости $Bt = f(t)$ были использованы табличные значения $Bt = f(F)$ [117]. Тангенс угла наклона $Bt = f(t)$ численно равен константе B , по которой можно рассчитать эффективный коэффициент диффузии D [118]:

$$D = \frac{B \cdot t \cdot r_0^2}{\pi^2 \cdot t}. \quad (34)$$

Вклад внешней диффузии в процесс сорбции можно оценить по коэффициенту внешней диффузии ($D_{\text{вн}}$), который определяют по формуле [118]:

$$D_{\text{вн}} = \frac{r_0 \cdot \delta \cdot \gamma \cdot Q_e}{3 \cdot C_{\infty}}, \quad (35)$$

где δ – толщина пленки раствора вокруг гранул сорбента (см), значение которой принимается равным $5 \cdot 10^{-3}$ см [119]; γ – некоторая величина, постоянная для данных условий и определяемая как тангенс угла наклона прямой $-\ln(1-F) = f(t)$, с^{-1} ; C_{∞} – равновесная концентрация ионов лития в растворе, г/дм^3 ; Q_e – равновесная сорбционная емкость, г/дм^3 ; r_0 – радиус гранул сорбента, см.

Для количественной оценки соотношения сопротивлений внешней и внутренней диффузии в процессе сорбции лития использовали безразмерный критерий Био для массопереноса (Bi) [120], определяемый согласно общепринятому подходу [118, 121],

$$Bi = \frac{k_f \cdot r_0}{D} = \frac{D_{\text{вн}} \cdot r_0}{\delta \cdot D}, \quad (36)$$

где $D_{\text{вн}}$ – коэффициент внешней диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; D – коэффициент внутренней диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; δ – толщина пленки раствора вокруг гранул сорбента (см); r_0 – радиус гранул сорбента, см; k_f – коэффициент внешнего (пленочного) массопереноса, $\text{см}/\text{с}$.

Интерпретация критерия Био позволяет определить лимитирующую стадию массопереноса. При $Bi < 0,1$ процесс контролируется внешней диффузией, при $Bi > 40$ процесс лимитируется внутренней диффузией. Промежуточные значения $0,1 < Bi < 40$ указывают на смешанный диффузионный контроль, при котором скорости внешней и внутренней диффузии сопоставимы [120].

Модель сжимающегося ядра [122-124] описывает гетерогенное взаимодействие твердой частицы с реагентом из жидкой фазы и предполагает, что реакция начинается на внешней поверхности частицы, а затем зона реакции постепенно перемещается внутрь, оставляя за собой слой инертного материала или твердых продуктов. В зависимости от того, какая из стадий процесса является лимитирующей, различают диффузионный контроль (перенос реагента через слой продуктов или через жидкую пленку) и кинетический (химический) контроль.

Уравнения вышеперечисленных моделей представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Уравнения используемых кинетических моделей

Название модели	Уравнение модели	Источник
Модель псевдопервого порядка	$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t})$	[105]
Модель псевдвторого порядка	$Q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}}$	[106]
Модель Еловича	$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	[107]
Модель Аврами	$\ln(-\ln(1 - x)) = n \cdot \ln(t) + n \cdot \ln(k)$	[114]
Модель Вебера-Морриса	$Q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C$	[115]
Модель Бойда	$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-B t n^2)$	[116]
Частные случаи модели сжимающегося ядра		
Диффузионный контроль через слой продукта (цилиндрические частицы)	$x + (1-x)\ln(1-x) = k_d \cdot t$	[122-124]
Диффузионный контроль через слой продукта (сферические частицы)	$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} = k_d \cdot t$	

Продолжение таблицы 21– Уравнения используемых кинетических моделей

Название модели	Уравнение модели	Источник
Диффузионный контроль через слой продукта (модель Яндера, параболическое приближение)	$[1 - (1 - x)^{1/3}]^2 = k_d \cdot t$	[122-124]
Химический контроль для сферических частиц	$1 - (1 - x)^{1/3} = k_r \cdot t$	
Пленочная диффузия (маленькие сферические частицы)	$1 - (1 - x)^{2/3} = k_f \cdot t$	
Пленочная диффузия (большие сферические частицы)	$1 - (1 - x)^{1/2} = k_f \cdot t$	

где Q_t – количество извлеченного вещества в момент времени t , мг/г; Q_e – количество извлеченного вещества, мг/г; k_1 – константа скорости псевдопервого порядка, мин⁻¹; t – время, мин; k_2 – константа скорости псевдвторого порядка, г/(мг·мин); α – начальная скорость выщелачивания (мг·г⁻¹·мин⁻¹), β – параметр, связанный с энергией активации и степенью покрытия поверхности (г/мг); n – показатель Аврами; k – константа скорости, мин⁻¹; k_{id} – константа скорости внутренней диффузии (мг·г⁻¹·мин^{-1/2}); C – константа, связанная с толщиной пограничного диффузионного слоя мг/г; $F = Q_t/Q_e$ – доля достижения равновесия в момент времени t ; D – эффективный коэффициент диффузии, см²/мин; r_0 – средний радиус зерна сорбента, см; n – целые числа 1, 2, 3...; $V = D\pi^2/r_0^2$, мин⁻¹; k_d, k_r, k_f – константы скорости для соответствующих лимитирующих стадий модели сжимающегося ядра.

2.11 Термодинамическое моделирование изотерм сорбции лития и критерии валидации моделей

Для изучения адсорбционных свойств синтезированного Al-Li-СДГ сорбента была снята изотерма сорбции лития из рассола Кембрийского водоносного горизонта с различной концентрацией лития. Эксперименты проводились статическим режиме при температуре 25 °С и постоянном перемешивании на орбитальном шейкере в течение 24 часов.

Для приготовления растворов был использован рафинат сорбции лития, полученный в ходе ресурсных испытаний Al-Li-СДГ сорбента, который был разделен на серии аликвот различного объема и допирован хлоридом лития для создания диапазона начальных концентраций лития при постоянной массе сорбента (~1,5 г). Условия проведения экспериментов и состав растворов представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Условия проведения сорбции лития для снятия изотермы

№ эксп.	m _{сорбента} , Г	V _{раствора} , см ³	Начальная концентрация в растворе, мг/дм ³					
			К	Na	Li	Mg	Ca	Sr
1	1,5182	700,0	12310	29580	22,6	10850	62550	1241
2	1,5115	350,0	12220	30040	21,8	10930	63520	1267
3	1,5125	180,0	12030	29280	97,7	10350	62090	1379
4	1,5080	69,0	11080	27190	225,1	9636	62070	1179
5	1,5002	34,0	11680	28690	445,8	10220	61260	1236
6	1,5090	16,0	12270	29720	955,0	10590	63760	1396
7	1,5170	8,5	12070	28810	1777,0	10240	61800	1150

После завершения сорбции фазы разделяли фильтрованием, и в фильтрате определяли остаточную концентрацию лития методом АЭС-ИСП.

Величину адсорбции (q_e , мг/г) рассчитывали по формуле:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}, \quad (37)$$

где C_0 и C_e – начальная и равновесная концентрация лития в растворе, мг/дм³; V – объем раствора, л.

Для выявления механизма сорбции лития и количественной характеристики адсорбционных свойств полученного материала экспериментальные данные были аппроксимированы уравнениями четырех наиболее распространенных моделей изотерм: Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина–Радускевича и Тёмкина. Выбор данных моделей обусловлен их широким применением в литературе для описания сорбции ионов металлов из многокомпонентных растворов, а также возможностью интерпретации параметров с физической точки зрения. Уравнения моделей в нелинейной и линеаризованной формах представлены в таблице 23.

Модель Ленгмюра [125] описывает мономолекулярную адсорбцию на

однородной поверхности с конечным числом идентичных центров, между которыми отсутствует взаимодействие. Для линеаризации уравнения строили график в координатах C_e/q_e от C_e . Параметр q_m (мг/г) характеризует теоретическую предельную емкость сорбента при полном заполнении монослоя и служит важным критерием для сравнения сорбционной способности различных материалов. Константа Ленгмюра K_L (л/мг) отражает энергию взаимодействия сорбат–сорбент: высокие значения K_L свидетельствуют о сильном сродстве и эффективной сорбции даже при низких равновесных концентрациях. Интерпретация результатов по модели Ленгмюра включает сопоставление рассчитанного q_m с экспериментальным плато изотермы: их близкое совпадение подтверждает адекватность модели и монослойный механизм процесса.

Модель Фрейндлиха [126] является эмпирической и применяется для описания адсорбции на гетерогенных поверхностях с неоднородным распределением центров сорбции по энергии. Линеаризацию проводили в логарифмических координатах $\log q_e$ от $\log C_e$. Параметр K_F условно характеризует адсорбционную емкость, однако его численное значение зависит от показателя $1/n$ и единицы измерения концентрации, поэтому прямое сравнение K_F между разными исследованиями требует осторожности. Показатель n (безразмерный) служит индикатором благоприятности процесса: при $n > 1$ адсорбция считается термодинамически выгодной, причем большие значения n (например, $n > 5$) указывают на высокую интенсивность сорбции и относительно однородную поверхность ($1/n < 0,5$). Значения $n < 1$, напротив, свидетельствуют о кооперативных эффектах или химической неоднородности поверхности.

Модель Дубинина–Радushкевича [127] основана на теории объемного заполнения микропор и позволяет оценить среднюю энергию сорбции. Для построения линейной зависимости использовали координаты $\ln q_e$ от ε^2 , где ε – потенциал Поляни, рассчитываемый по уравнению $\varepsilon = RT \cdot \ln(1 + 1/C_e)$. Величина средней энергии сорбции E (кДж/моль), рассчитываемая как $E = 1/2K_{DR}$, используется для классификации механизма процесса: значения $E < 8$ кДж/моль характерны для физической адсорбции (ван-

дер-ваальсовы или электростатические взаимодействия), диапазон 8–16 кДж/моль соответствует ионообменному механизму, а $E > 16$ кДж/моль указывает на хемосорбцию с образованием химических связей. Параметр q_s (мг/г) представляет теоретическую емкость микропор. Следует отметить, что модель Дубинина–Радужкевича разработана преимущественно для адсорбции паров в микропористых материалах, поэтому ее применение к жидкофазным системам требует дополнительной проверки адекватности.

Модель Тёмкина [128] учитывает линейное снижение теплоты адсорбции с увеличением степени заполнения поверхности, что обусловлено взаимодействием между адсорбированными частицами. Линеаризацию уравнения проводили в координатах q_e от $\ln C_e$. Параметр b (кДж/моль), рассчитываемый как $b = RT/B$, непосредственно характеризует теплоту сорбции и позволяет судить о природе взаимодействия: значения $b < 8$ кДж/моль указывают на преобладание физической адсорбции. Константа равновесия A (л/мг) отражает сродство сорбента к сорбату на начальных стадиях заполнения поверхности. Модель Тёмкина особенно информативна при анализе систем, где адсорбция сопровождается изменением энергетического ландшафта поверхности.

Таблица 23 – Уравнения используемых моделей изотермы

Название модели	Уравнение модели		Источник
	Нелинейная форма	Линеаризованная форма	
Модель Ленгмюра	$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	[125]
Модель Фрейндлиха	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	[126]
Модель Дубинина–Радужкевича	$q_e = q_s \cdot \exp(-K_{DR} \cdot \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \cdot \ln(1 + \frac{1}{C_e})$	$\ln q_e = \ln q_s - K_{DR} \cdot \varepsilon^2$	[127]
Модель Тёмкина	$q_e = \frac{RT}{b} \cdot \ln(A \cdot C_e)$	$q_e = B \cdot \ln C_e + B \cdot \ln A$ $B = \frac{RT}{b}$	[128]

где C_e – равновесная концентрация лития в растворе, мг/дм³; q_m – теоретический предел сорбции при полном заполнении монослоя, мг/г; K_L – константа Ленгмюра, характеризующая энергию (сродство) взаимодействия сорбат–сорбент, л/мг; R – универсальная газовая постоянная $R = 8,314$ Дж/(моль·К); T – температура, К; K_F –

константа Фрейндлиха (показатель адсорбционной емкости), $(\text{мг/г}) \cdot (\text{л/мг})^{1/n}$; n - показатель интенсивности, характеризующий благоприятность и гетерогенность процесса; q_s - теоретическая емкость, мг/г; K_{DR} - константа Дубинина-Радускевича, $\text{моль}^2/\text{Дж}^2$; B - константа Тёмкина, мг/г; A - константа равновесия, л/мг; b - теплота адсорбции, кДж/моль.

Для выбора наиболее подходящей модели использовался двухэтапный подход, сочетающий линейный и нелинейный анализ. При линейном анализе применимость модели оценивали по детерминации ($R^2 \rightarrow 1$) линеаризованной формы уравнений. При нелинейном анализе параметры моделей уточняли путем прямой минимизации суммы квадратов остатков (SSE) с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта [109, 110] по уравнению (30).

Для сравнения качества моделей использовали информационные критерии Акаике [111] с поправкой на малую выборку [112] (AICс) и Байеса [113], рассчитанные по формулам (31) и (32), соответственно. Наилучшей считали модель с минимальными значениями AICс и BIC.

2.12 Методика очистки пластовой воды от нефтепродуктов

Для удаления нефтепродуктов из литийсодержащего рассола использовали 4 колонки ИОК ВЗОР 30/24/220 объемом 100 см^3 , каждую из которых наполняли водой и на 90 % различной фильтрующей загрузкой (таблица 19). Через каждую колонку с фильтрующей загрузкой поочередно пропускали содержащий нефть рассол в течение 30 минут нисходящим потоком со скоростью $4,5 \text{ дм}^3/\text{ч}$, что соответствует линейной скорости потока 10 м/ч . Линейную скорость потока рассчитывали по формуле:

$$L = \frac{S}{t} = \frac{Q}{\pi R^2} \quad (38)$$

где L – линейная скорость потока, м/ч; S – расстояние, преодолеваемое частицами жидкости, м; t – время, ч; Q – объемная скорость потока, $\text{м}^3/\text{ч}$; R – рабочий радиус колонны, м.

Исходный рассол и фракции очищенного от нефтепродуктов рассола

анализировали на содержание нефтепродуктов методом флуориметрии по методике [98].

Эффективность удаления нефтепродуктов фильтрующим материалом оценивали по извлечению ($X_{\text{НП}}$):

$$X_{\text{НП}} = \frac{C_{\text{НП}}^0 - C_{\text{НП}}}{C_{\text{НП}}^0} \cdot 100 \quad (39)$$

где $X_{\text{НП}}$ – извлечение нефтепродуктов из раствора, %; $C_{\text{НП}}^0$ – концентрация нефтепродуктов в исходном рассоле, мг/дм³; $C_{\text{НП}}$ – концентрация нефтепродуктов в рассоле на выходе из колонны, мг/дм³.

2.13 Статистическая обработка и оценка достоверности результатов

Достоверность результатов определения содержания элементов (Li, Na, K, Ca, Mg, B, Fe, S, Ni, Co, P, Al) в растворах методом АЭС-ИСП обеспечивали использованием высокоточного спектрометра iCAP-7400 («Thermo Fisher Scientific», США) со среднеквадратичным отклонением не более 1 % и пределом обнаружения 0,1 мг/дм³, а также использованием 1-канальных высокоточных автоматических пипеток Eppendorf для разбавления проб.

Достоверность результатов элементного анализа растворов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) оценивалась путем статистической обработки данных параллельных измерений.

Для оценки сходимости результатов, а также влияния матричного эффекта и концентрационного фактора на погрешность определения концентрации элементов методом АЭС-ИСП, были подготовлены и проанализированы три модельных раствора, имитирующих многокомпонентный состав хлоридно-кальциевых рассолов с различным соотношением основных и микрокомпонентов. Растворы готовились растворением навесок соответствующих хлоридов (LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, H₃BO₃, SrCl₂) в бидистиллированной воде.

Для каждого раствора было проведено n параллельных измерений ($n = 7$ для раствора №1, $n = 5$ для раствора №2 и $n = 5$ для раствора №3). Статистическая

обработка результатов включала расчет среднего арифметического значения ($\bar{X}$), стандартного отклонения (σ), относительного стандартного отклонения (RSD, %) и доверительного интервала (ΔX) при уровне доверительной вероятности $P = 0,95$ по критерию Стьюдента. Формулы для расчета показателей представлены в таблице 24 [129].

Таблица 24 – Формулы для расчета показателей статистической обработки [129]

Показатель	Формула
Среднее значение	$\bar{X} = \sum X_i / n$
Стандартное отклонение	$\sigma = \sqrt{\sum [(X_i - \bar{X})^2 / (n - 1)]}$
Относительное отклонение	$RSD = (\sigma / \bar{X}) \cdot 100 \%$
Доверительный интервал	$\Delta X = t \cdot \sigma / \sqrt{n}$
Относительная погрешность	$\delta = (\Delta X / \bar{X}) \cdot 100 \%$

где $\bar{X}$ – среднее значение; X_i – результат i -го измерения; n – общее количество параллельных измерений; σ – стандартное отклонение; RSD – относительное отклонение, %; t – коэффициент Стьюдента; ΔX – доверительный интервал; δ – относительная погрешность, %.

На основании проведенных исследований относительная погрешность (δ) определения лития составляет 0,98–1,75 % ($P = 0,95$), для сопутствующих элементов - не более 4 % (таблица 25). Влияние матричного эффекта на точность определения лития не выявлено, что подтверждает надежность методики.

Таблица 25 - Метрологические характеристики метода АЭС-ИСП определения элементов в модельных рассолах ($P = 0,95$)

Раствор №	n	Показатель	Определяемый элемент/значения					
			Li	B	Na	Mg	K	Ca
1	7	$\bar{X}$, мг/дм ³	64,3	51,0	51788	6806	3561	29547
		σ , мг/дм ³	0,7	0,4	1100	99	49	380
		RSD, %	1,05	0,81	2,12	1,45	1,39	1,29
		ΔX , мг/дм ³	0,63	0,38	1017	91	46	352
		δ , %	0,98	0,74	1,96	1,34	1,28	1,19
2	5	$\bar{X}$, мг/дм ³	241,8	204,2	30359	10980	13008	64946
		σ , мг/дм ³	3,4	1,2	922	55	192	730
		RSD, %	1,41	0,57	3,04	0,50	1,48	1,12
		ΔX , мг/дм ³	4,2	1,4	1144	68	239	906
		δ , %	1,75	0,70	3,77	0,62	1,84	1,40

Продолжение таблицы 25 - Метрологические характеристики метода АЭС-ИСП определения элементов в модельных рассолах ($P = 0,95$)

Раствор №	n	Показатель	Определяемый элемент/значения					
			Li	B	Na	Mg	K	Ca
3	5	$\bar{X}$, мг/дм ³	1209,5	412,0	83638	4121	6388	5936
		σ , мг/дм ³	13,1	4,6	438	54	151	56
		RSD, %	1,08	1,11	0,52	1,30	2,37	0,95
		ΔX , мг/дм ³	16,3	5,7	544	67	188	70
		δ , %	1,35	1,37	0,65	1,62	2,94	1,18

Точность определения содержания нефтепродуктов в рассоле до и после очистки флуориметрическим методом [98], основанном на экстракции нефтепродуктов гексаном, повышали за счет дополнительных измерений через определенное количество часов (1ч, 72ч) после начала экстракции для более полного расслоения эмульсии. Полученные значения содержания нефтепродуктов использовали для расчета поправочного коэффициента K_a , который учитывает неполное расслоение эмульсии:

$$K_a = C_{\text{НП } 72\text{ч}} / C_{\text{НП } 1\text{ч}}. \quad (40)$$

Кроме того, для повышения точности определения содержания нефтепродуктов использовали высокочистый гексан 1-го сорта, который применяли как в ходе анализа, так и для предварительной промывки посуды и кювет, контактирующих с пробой. В кювету или стакан заливали гексан для определения фонового сигнала, затем гексан выливали и емкость заполняли новой порцией, и снова измеряли сигнал, повторяя эти процедуры до тех пор, пока не перестанут наблюдаться изменения.

Для повышения точности определения содержания щелочных (Na, K) и щелочноземельных (Ca, Mg) металлов в образцах полученного карбоната лития методом АЭС-ИСП определяли фоновое содержание данных элементов в разбавленной (1:1) соляной кислоте, использованной для растворения карбоната лития. Массовую долю элемента в карбонате лития определяли с учетом фонового содержания данного элемента в соляной кислоте:

$$X_i = \frac{(C_i - C'_i) \cdot V}{m_{Li_2CO_3} \cdot (100 - \omega) / 100} \cdot 100, \% \quad (41)$$

где C_i и C'_i - концентрация i -го элемента в анализируемой пробе и солянокислом растворе, используемом для растворения навески Li_2CO_3 , соответственно, г/дм³; V – объем анализируемой пробы, дм³; $m_{Li_2CO_3}$ - масса навески Li_2CO_3 , взятой на анализ, г; ω – влажность карбоната лития, %.

Достоверность определения содержания углерода (графита) в образце «черной массы» лития-ионных аккумуляторов обеспечивалась использованием двух различных методов анализа: рентгенофазового и термогравиметрического.

Точность результатов, полученных при сорбции лития, в частности значений емкости сорбента, достигалась за счет использования двух различных методик расчета. Первый способ позволяет оценить емкость сорбента по разнице концентраций лития во входящем и выходящем из колонки растворах (ПДОЕ), второй – по количеству ионов лития, десорбированных с сорбента (рабочая обменная емкость). Определенную роль в обеспечении правильности постановки экспериментов по сорбции и десорбции в динамических условиях играло использование дополнительного оборудования – автоматического коллектора фракций Buchi C660 и перистальтического насоса Cole-Parmer 7523-90 MasterFlex L/S.

2.14 Выводы по главе 2

1. Охарактеризованы объекты исследования: вторичное литиевое сырье («черная масса» отработанных литий-ионных аккумуляторов) и первичный литиевый источник (литиеносный рассол Кембрийского водоносного горизонта). Определен элементный и фазовый состав «черной массы», установлено содержание лития 3 %, графита 64 %, а также основных металлов (Co, Ni, Mn, Cu, Al). Для рассола приведен полный ионный состав, плотность, pH и содержание нефтепродуктов.

2. Описаны материалы и реактивы, использованные для растворения, выщелачивания, синтеза сорбента, проведения сорбционных и аналитических

исследований, включая кислоты, пероксид водорода, гипохлорит кальция, гидразин гидрат, полисахариды и ионообменные смолы.

3. Приведены характеристики использованного оборудования для проведения сорбционных экспериментов, анализа растворов (АЭС-ИСП, РФА, ДСК/ТГА), определения нефтепродуктов, измерения pH и плотности.

4. Разработана и описана методика водного выщелачивания «черной массы» в различных условиях (соотношение Ж:Т, температура, время) с отбором проб для кинетических исследований.

5. Изложены методики проведения сорбции в статических и динамических условиях, включая расчет статической (СОЕ) и динамической (ДОЕ, ПДОЕ) обменной емкости, а также оценку избирательности сорбентов.

6. Описан синтез литий-селективного сорбента на основе слоистого двойного гидроксида алюминия-лития с использованием полисахаридных связующих, варьированием массовой доли связующего и условий осаждения.

7. Приведены методики определения механической прочности (истираемость, измельчаемость) и набухаемости синтезированного сорбента в соответствии с ГОСТ 51641-2000.

8. Описана методика построения кинетических моделей сорбции лития и выщелачивания лития с использованием различных кинетических моделей.

9. Изложена методика построения моделей изотермы сорбции лития с использованием различных моделей.

10. Изложена методика очистки пластовой воды от нефтепродуктов с использованием фильтрующих материалов и оценкой эффективности по степени извлечения.

11. Дана оценка достоверности результатов, которая обеспечена статистической верификацией метода ИСП-АЭС, перекрестным подтверждением фазового состава твердых проб (РФА и ТГА), корректировкой фоновых и эмульсионных сигналов при флуориметрии, а также дублированием расчетов емкостных характеристик сорбентов.

Глава 3 Исследования по получению карбоната лития из вторичного сырья

Одной из задач исследования стала апробация технологии прямого извлечения лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов с получением карбоната лития.

3.1 Выщелачивание лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов

Для извлечения ионов лития из образца «черной массы» проводили кислотное и водное выщелачивание при соотношении Ж:Т, равном 100, в течение 2 часов при температуре 25 °С и постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Для кислотного выщелачивания использовали 0,5 М HNO_3 . Условия проведения эксперимента представлены в таблице 26.

Таблица 26 – Условия выщелачивания лития из «черной массы»

№	Выщелачивающий реагент	Продолжительность, ч	Ж:Т	Масса, г	Объем, см ³
1	0,5 М HNO_3	2	99,6	0,5022	50
2	H_2O	2	98,4	0,5081	50

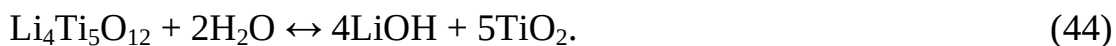
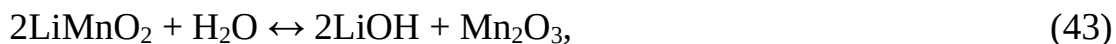
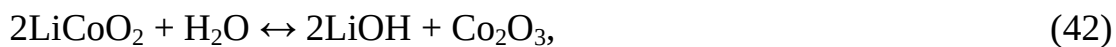
Растворы от выщелачивания фильтровали под вакуумом и анализировали методом АЭС-ИСП на содержание основных элементов. Результаты анализа представлены в таблице 27.

Таблица 27 – Результаты АЭС-ИСП анализа растворов выщелачивания «черной массы» ЛИА

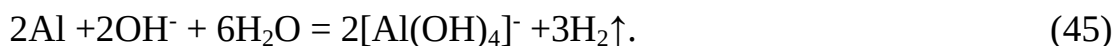
№	Содержание, мг/дм ³								
	Ti	Mn	Cu	Fe	Ni	Al	P	Li	Co
1	1,7	649,8	214,2	64,5	962,9	337,3	57,3	334,6	1518,7
2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1,1	0,4	20,9	3,8	218,4	0,9

Согласно этим данным, наиболее селективно литий выщелачивается водой, однако при этом в раствор переходит лишь около 68 % лития. Кроме того, при выщелачивании «черной массы» водой в раствор переходит некоторое количество алюминия, а также незначительное количество железа никеля, кобальта и фосфора.

Предполагаемый механизм перевода лития в раствор из смешанных оксидов при водном выщелачивании представлен уравнениями (42-44). Однако при анализе литературных источников удалось подтвердить только реакцию (44) [130]:



Присутствие в растворе водного выщелачивания ионов алюминия объясняется частичным растворением частиц токоподводящей алюминиевой фольги, присутствующих в осадке «черной массы»



При определенных условиях также возможна реакция с образованием нерастворимого двойного слоистого гидроксида алюминия-лития [131]:



При этом использование подкисленного раствора приводит к полному выщелачиванию лития и практически полному переходу в раствор ионов остальных элементов, присутствующих в «черной массе». Для дальнейших исследований в качестве выщелачивающего реагента была выбрана вода.

На следующем этапе подбиралось соотношение Ж:Т для наиболее полного выщелачивания лития водой из «черной массы». Для этого проводили 3 эксперимента в течение 2 часов с различным соотношением Ж:Т: 10, 50 и 200. Извлечение лития (х) в раствор в процессе выщелачивания рассчитывали по формуле (28).

Анализ полученных при выщелачивании лития растворов показал, что степень извлечения лития тем выше, чем выше соотношение Ж:Т (рисунок 13), однако даже при соотношении Ж:Т, равном 200, литий не переходит в раствор полностью (таблица 28). Наиболее концентрированный по литию раствор (1,3 г/дм³) удалось получить при соотношении Ж:Т равном 10, что согласуется с

результатами, полученными в работе [132].

Таблица 28 – Результаты выщелачивания лития водой из «черной массы» ЛИА

№	рН	Ж:Т	Содержание, мг/дм ³		Извлечение, %	
			Li	Al	Li	Al
1	10,72	198	115,2	22,4	72,5	13,1
2	10,81	98	218,4	20,9	68,2	6,1
3	10,93	50	354,5	57,1	56,2	8,4
4	11,09	10	1301,0	96,6	41,2	2,8

Неполное извлечение лития при выщелачивании «черной массы» водой может быть связано сразу с рядом факторов. Прежде всего, при увеличении концентрации лития в растворе увеличивается показатель рН, что создает условия растворения алюминия и оксида алюминия, а затем осаждения гидроксида алюминия, который способен поглощать ионы лития с образованием двойного слоистого гидроксида алюминия-лития [133, 134]. Эта гипотеза подтверждается рисунком 13, где извлечение лития уменьшается с увеличением рН.

Другой возможной причиной может быть гидрофобность графитовой составляющей «черной массы». Большинство анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов изготавливаются из литированного графита [135], способного обратимо интеркалировать и деинтеркалировать ионы лития. В ходе выщелачивания наблюдалась графитовая пленка, которая оставалась на поверхности раствора в течение всего эксперимента. Наиболее очевидным решением данной проблемы является введение в пульпу поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Третья причина неполного извлечения лития может быть обусловлена сорбционной активностью некоторых шпинелей. Известно, в частности, что манганаты лития [136, 137] и титанаты лития [138, 139] являются литий-селективными сорбентами, а десорбция лития с данных сорбентов реализуется в кислой среде.

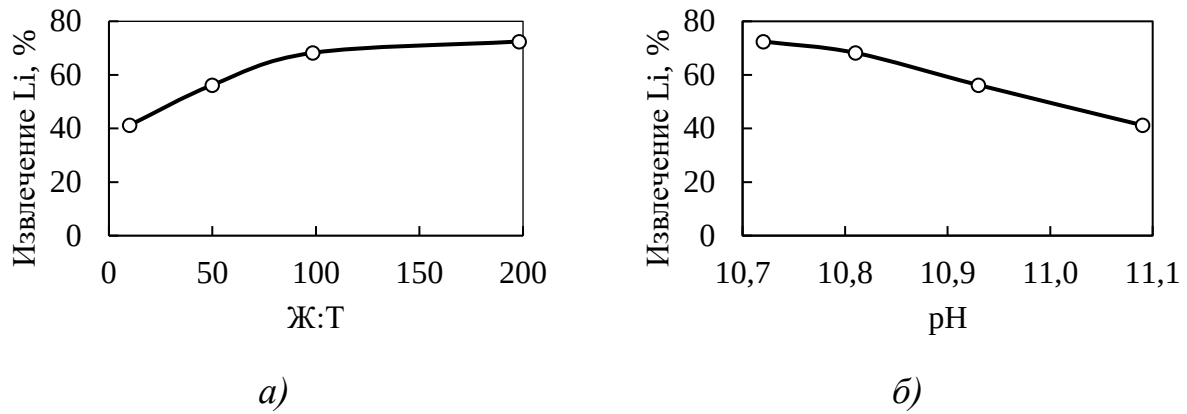


Рисунок 13 – Зависимости извлечения лития: а) от соотношения Ж:Т при водном выщелачивании «черной массы», б) от pH

3.1.1 Математическое моделирование кинетики водного выщелачивания лития

Кинетические кривые (рисунок 14) показывают, что переход ионов лития в раствор активно идет в первые 20 минут процесса выщелачивания, а затем процесс замедляется.

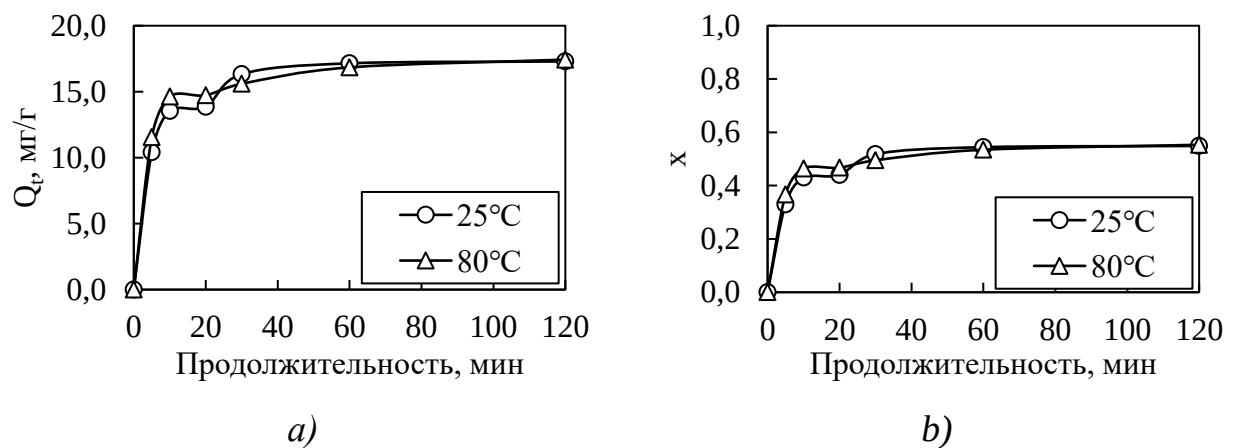


Рисунок 14 - Кинетические кривые водного выщелачивания лития из «черной массы» ЛИА. Ж:Т=10: а) Зависимость Q_t от t ; б) Зависимость x от t .

Поскольку после 60 минут выщелачивания система достигает состояния, близкого к равновесному, и значимого прироста степени извлечения лития не происходит, для корректного описания кинетики использовали экспериментальные данные на временном отрезке 0–60 мин.

Результатом обработки кинетических кривых выщелачивания лития из «черной массы» стало выявление модели наилучшим образом описывающей этот процесс (рисунок 15).

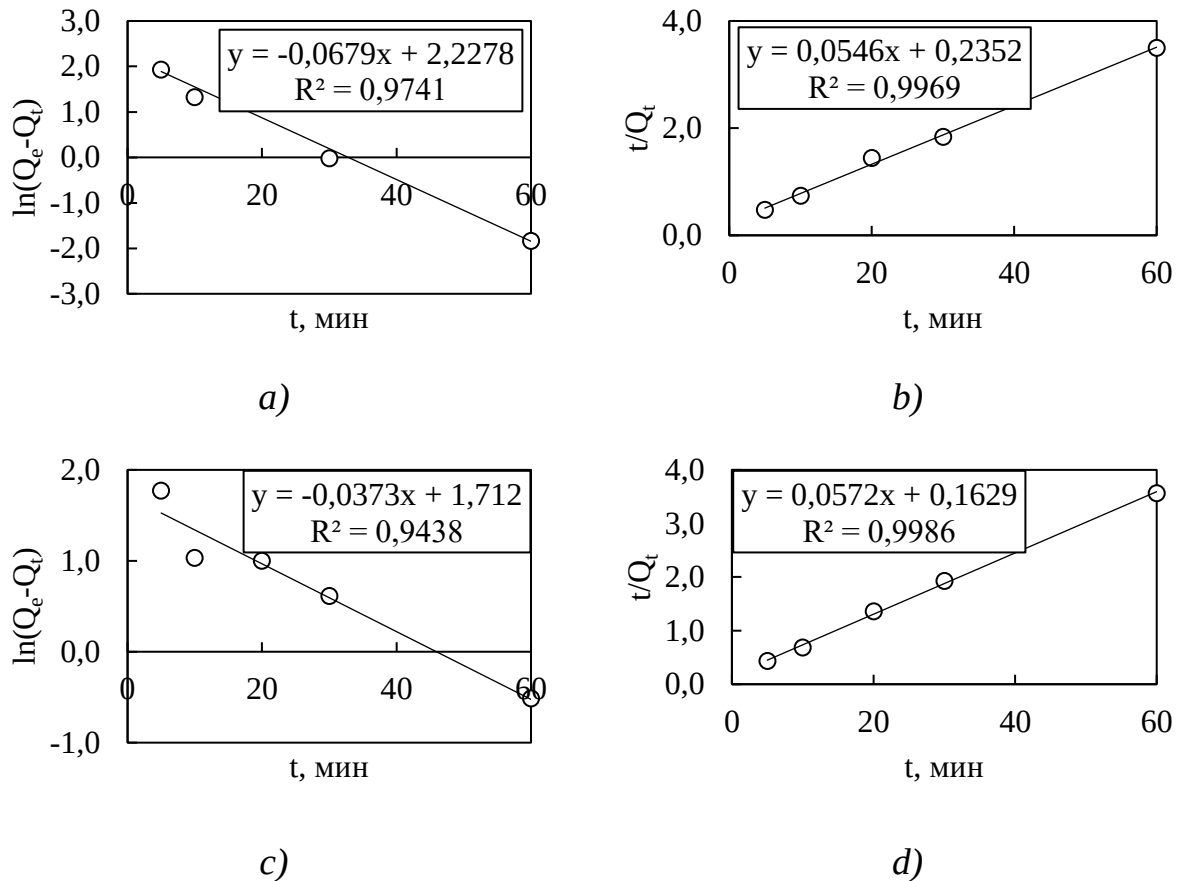


Рисунок 15 - Кинетические модели выщелачивания лития из «черной массы» ЛИА: а) модель псевдопервого порядка при 25 °С; б) модель псевдовторого порядка при 25 °С; с) модель псевдопервого порядка при 80 °С; д) модель псевдовторого порядка при 80 °С

Высокие коэффициенты детерминации (0,9969 при 25 °С и 0,9986 при 80 °С) и визуально наблюдаемая линейность зависимости в координатах модели псевдовторого порядка (рисунок 15) свидетельствуют о том, что кинетика водного выщелачивания лития из «черной массы» наиболее адекватно описывается моделью псевдовторого порядка.

Попытка описания кинетики разными вариантами модели сжимающегося ядра не привела к удовлетворительным результатам: коэффициенты детерминации

для всех вариантов (диффузионный, химический, пленочный контроль) не превышают 0,79. Это свидетельствует о том, что процесс выщелачивания лития из черной массы не подчиняется классической модели сжимающегося ядра.

Далее были построены линейаризованные графики для моделей Еловича и Аврами (рисунок 16).

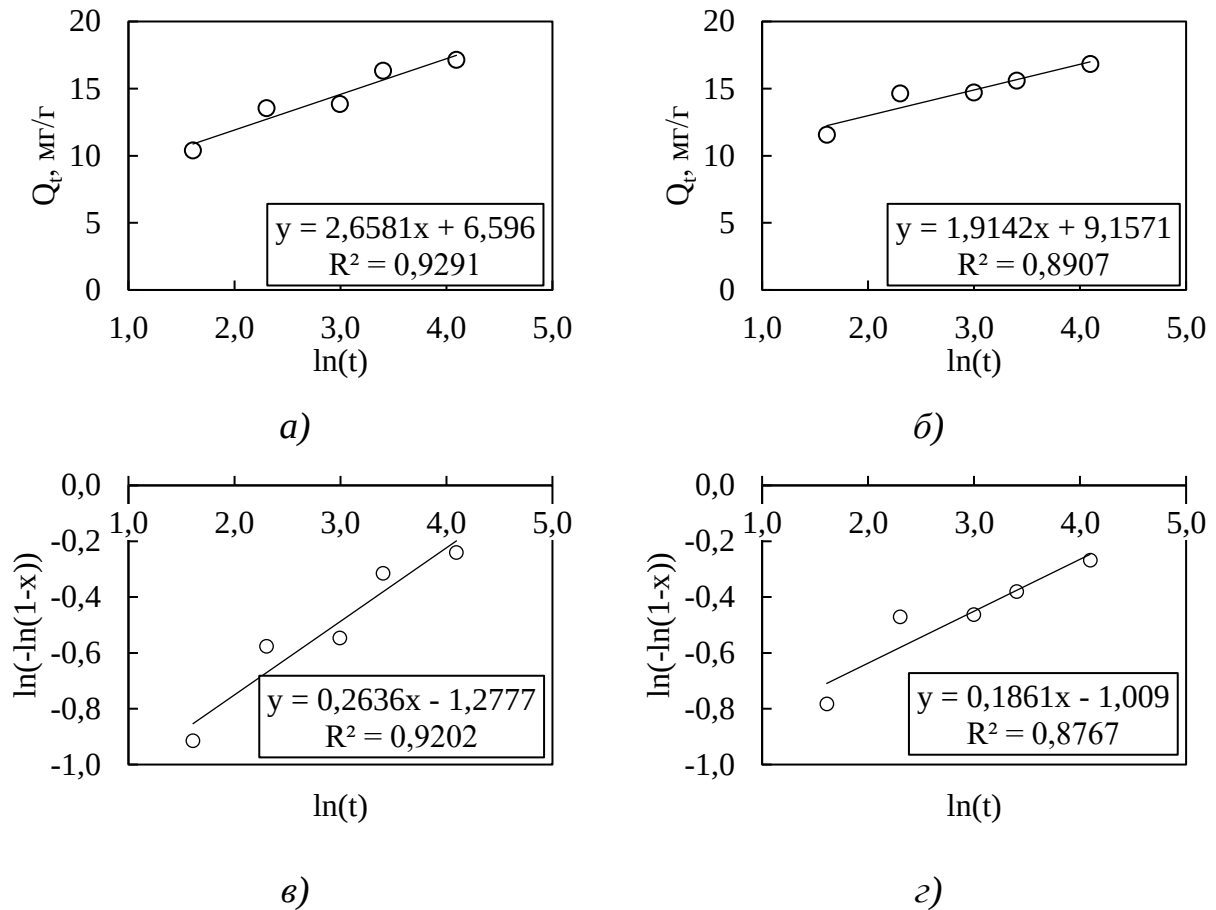


Рисунок 16 - Линейная аппроксимация в рамках: а) модели Еловича при температуре 25 °С; б) модели Еловича при температуре 80 °С; в) модели Аврами при температуре 25 °С; г) модели Аврами при температуре 80 °С.

В случае модели Еловича зависимость Q_t от $\ln t$ (рисунок 16а, б) удовлетворительно линейаризуется, особенно при 25 °С. Графики в модели Аврами координатах $\ln(-\ln(1-x))$ от $\ln t$ (рисунок 16в, г) также близки к линейным, однако при 80 °С разброс точек возрастает.

Все параметры, полученные из линейных форм, сведены в таблицу 29. Значение константы скорости (k_1) в случае модели PFO уменьшается с ростом с

температуры с $0,0679 \text{ мин}^{-1}$ при $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ до $0,0333 \text{ мин}^{-1}$ при $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. В случае модели PSO константа k_2 увеличивается с $0,013$ до $0,02008 \text{ г}/(\text{мг} \cdot \text{мин})$, что согласуется с ускорением процесса при нагреве, однако, как будет показано далее, модель PSO дает большие ошибки при нелинейной подгонке. Анализ модели Еловича показывает, что параметр α (начальная скорость) заметно увеличивается с температурой (с $31,79$ до $228,85 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$). Значение константы скорости k , рассчитанной в рамках модели Авраами, уменьшается с $0,008$ до $0,004 \text{ мин}^{-1}$, что вызывает сомнения в пригодности последней для описания температурной зависимости.

Таблица 29 - Результаты линейного регрессионного анализа

Модель	Q_e , мг/г	k_1 , мин^{-1}	k_2 , $\text{г}/(\text{мг} \cdot \text{мин})$	α , $\text{мг}/(\text{г} \cdot \text{мин})$	β , г/мг	k , мин^{-1}	n	R^2
При температуре $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$								
PFO	9,3	0,0679						0,9741
PSO	18,3		0,013					0,9969
Еловича	17,4			31,79	0,38			0,9291
Аврами	17,6					0,008	0,264	0,9202
При температуре $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$								
PFO	5,5	0,0333						0,9438
PSO	17,5		0,02008					0,9986
Еловича	17,4			228,85	0,52			0,8907
Аврами	17,6					0,004	0,186	0,8767

Результаты нелинейного регрессионного анализа (таблица 30) демонстрируют, что модель Еловича обеспечивает наилучшее описание экспериментальных данных при обеих температурах. На это указывают минимальные значения суммы квадратов ошибок ($SSE = 2,0$ при $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1,7$ при $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$), а также наименьшие величины информационных критериев AICс и BIC. Также хорошее описание наблюдается у модели Авраами ($SSE = 3,6$ при $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $2,1$ при $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Модель псевдопервого порядка (PFO) показывает приемлемое качество аппроксимации ($SSE = 5,0$ и $2,1$), однако уступает модели Еловича. Модель псевдовторого порядка (PSO), несмотря на высокие коэффициенты детерминации при линейном анализе ($R^2 \geq 0,99$), при нелинейной оценке дает наибольшие ошибки ($SSE = 20,9$ и $11,7$).

Таблица 30 - Результаты нелинейного регрессионного анализа

Модель	Q_e , мг/г	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , г/(мг·мин)	α , мг/(г·мин)	β , г/мг	k , мин ⁻¹	n	SSE	AIC	BIC
При температуре 25 °С										
PFO	16,0	0,194						5,0	10,0	3,2
PSO	15,0		0,185					20,9	17,1	10,4
Еловича	17,4			31,0	0,375			2,0	5,5	-1,3
Аврами	16,7					0,004	0,204	3,6	8,3	1,5
При температуре 80 °С										
PFO	15,8	0,261						2,1	5,7	-1,1
PSO	15,0		0,262					11,7	14,2	7,5
Еловича	17,4			228,5	0,522			1,7	4,5	-2,3
Аврами	16,6					0,003	0,158	2,1	5,6	-1,2

На рисунок 17 представлено сравнение экспериментальных кинетических кривых с расчетными, полученными после нелинейной оптимизации параметров моделей PFO, PSO, Еловича и Аврами.

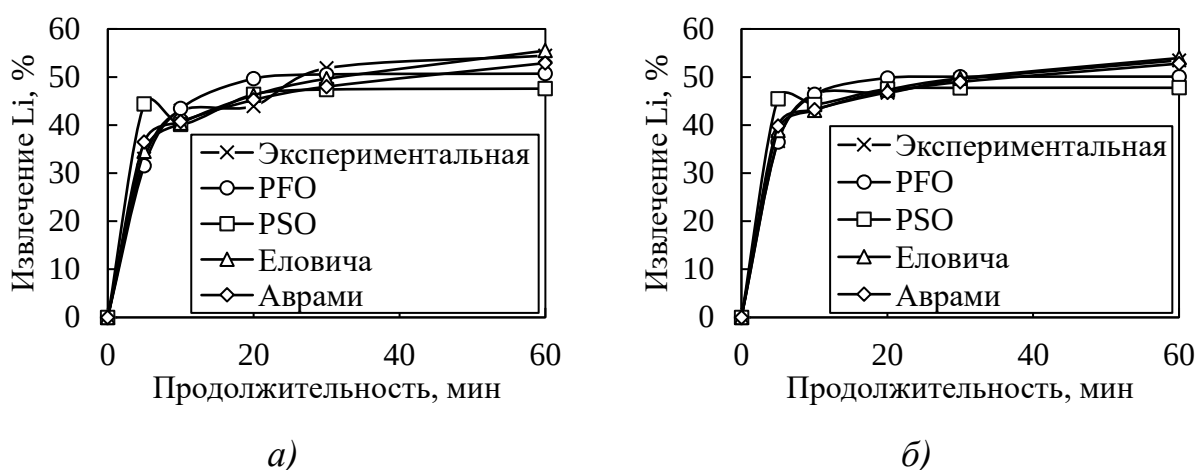


Рисунок 17 - Кинетические кривые водного выщелачивания лития из «черной массы» ЛИА моделей псевдопервого порядка (PFO), псевдовторого порядка (PSO), Еловича и Аврами после нелинейного регрессионного анализа в сравнении с экспериментальной кривой: а) при температуре 25 °С; б) при температуре 80 °С.

Из рисунка 17 видно, что при обеих температурах модели PFO и PSO дают завышение в начальный период процесса и занижение в области равновесия. При этом кривые для моделей Еловича и Аврами близки к экспериментальным значениям на всем временном интервале.

Энергия активации, рассчитанная по формуле (29), исходя из коэффициентов α нелинейного регрессионного анализа по модели Еловича, составила $E_a = 31,8$ кДж/моль. Это значение находится в диапазоне, характерном для смешанного контроля (обычно > 40 кДж/моль – химический контроль, < 20 кДж/моль – диффузионный [140]). Полученная величина 31,8 кДж/моль может указывать на смешанный механизм или на химическую реакцию с умеренным энергетическим барьером, что согласуется с представлением о деинтеркаляции лития как о процессе, близком к десорбции.

Для модели Аврами попытка расчета энергии активации по двухточечной формуле (33) с использованием констант скорости k дает отрицательное значение (около -9 кДж/моль), что не имеет физического смысла. Это дополнительно подтверждает неприменимость модели Аврами для количественного описания кинетики изучаемого процесса, несмотря на удовлетворительную подгонку кривых.

Наилучшее согласие с экспериментом во всем временном интервале обеспечивает модель Еловича. Применимость модели Еловича свидетельствует о том, что процесс выщелачивания лития протекает на гетерогенной энергетически неоднородной поверхности «черной массы». Выщелачивание лития лимитируется стадией химической реакции на границе раздела фаз с экспоненциальным замедлением скорости по мере истощения доступных позиций лития. Модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка, несмотря на высокие коэффициенты детерминации при линейном анализе, при нелинейной оценке дали существенно худшие результаты и не могут быть рекомендованы для описания кинетики данного процесса.

Ионообменному удалению катионов кальция, магния а также некоторых тяжелых металлов посвящено множество работ [141-143], и выбор ионита не представляет сложности, поскольку многие хелатные катиониты образуют с катионами двухвалентных металлов более устойчивые комплексы, чем с ионами лития. Особой задачей является удаление ионов алюминия, которые присутствуют в растворе в виде алюминат-ионов $[Al(OH)_4]^-$, поэтому дальнейшая работа была

направлена на исследование сорбционной способности некоторых анионитов.

3.2 Сорбция алюминия в статических условиях

Обзор литературы показал, что для сорбционного удаления ионов алюминия могут быть использованы слабоосновные аниониты с третичными аминогруппами (АН 31) [144] или аниониты с N-метилглюкаминовыми активными группами (D-403) [145].

Сорбция алюминия в статических условиях проводилась с целью выбора сорбента, обладающего наибольшей емкостью по ионам алюминия. Для сорбции алюминия в статических условиях использовали аниониты, представленные в таблице 18. Для получения данных о емкости сорбентов был приготовлен модельный раствор с концентрациями алюминия и лития 0,15 и 1,5 г/дм³, соответственно, который готовили растворением в воде хлорида алюминия и гидроксида лития.

Как показали результаты сорбции в статических условиях (таблица 31), сильноосновные аниониты не способны удалять гидроксиалюминат-ионы, при этом слабоосновные аниониты АН31 и CRB05 в щелочной среде обладают емкостью от 2 до 3 г/дм³.

Таблица 31 - Результаты сорбции алюминия в статических условиях

№	Сорбент	Объем раствора, см ³	Объем сорбента, см ³	Масса сорбента, г	Концентрация, мг/дм ³		СОЕ, г/дм ³	
					Al	Li	Al	Li
1	A500	50	1	0,3372	153,6	1469,6	0,04	0
2	АН31	50	1	0,2713	111,4	1429,2	2,15	1,80
3	CRB05	50	1	0,3588	97,2	1475,6	2,86	0

Можно предположить, что механизм сорбции алюминия анионитами АН31 и CRB05 связан с образованием комплекса за счет наличия гидроксильных групп у данных анионитов, а не за счет ионного обмена, поскольку в щелочной среде аминогруппы не протонированы, о чем свидетельствуют результаты сорбции алюминия на сильноосновном анионите Purolite A500, который не способен поглощать алюминат-ионы ввиду отсутствия гидроксильных групп.

Поскольку CRB05 обладает большей емкостью по ионам алюминия ($2,86 \text{ г/дм}^3$), чем АН31 ($2,15 \text{ г/дм}^3$), для дальнейших сорбционных экспериментов в динамических условиях был выбран CRB05.

3.3 Сорбция алюминия в динамических условиях

В модельном эксперименте по динамической сорбции алюминия главной задачей было определение динамической и полной динамической обменной емкости, а также выбор оптимальной скорости потока для очистки реального раствора водного выщелачивания «черной массы» от ионов алюминия. Выходные кривые сорбции алюминия при скорости потока 2 и 4 КО/ч представлены на рисунке 18. Как можно видеть, при удельной нагрузке 2 КО/ч проскок ионов алюминия наступает позже, что позволяет получать больший объем очищенного от ионов алюминия рафината, чем при удельной нагрузке 4 КО/ч при одинаковом объеме сорбента.

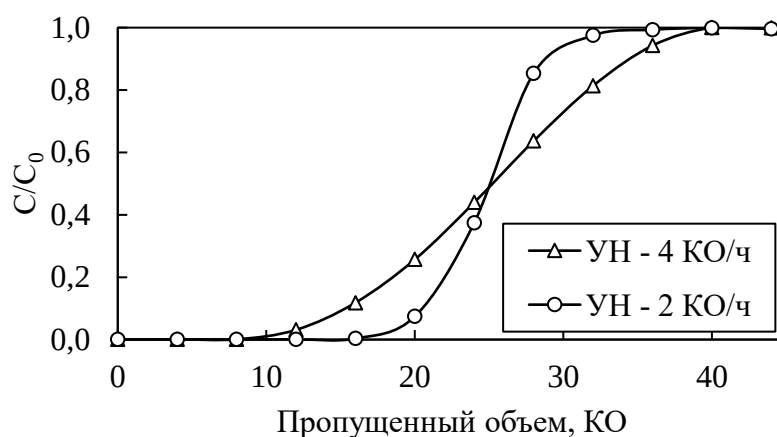


Рисунок 18 - Выходные кривые сорбции алюминия на CRB05

АЭС-ИСП анализ рафинатов показал, что динамическая обменная емкость CRB05 при удельной нагрузке 2 КО/ч составила $2,47 \text{ г/дм}^3$ и в два раза выше, чем при удельной нагрузке в 4 КО/ч (таблица 32). Концентрация ионов алюминия в рафинате до «проскока» составила менее $0,1 \text{ мг/дм}^3$ (менее предела обнаружения АЭС-ИСП).

Таблица 32 - Результаты расчета емкости CRB05 в зависимости от удельной скорости потока

УН, КО/ч	ДОЕ, г/дм ³	ПДОЕ, г/дм ³
2	2,47	3,54
4	1,23	3,56

Полученные данные позволили по формуле (47) рассчитать объем необходимого сорбента CRB05 (37 см³) для очистки полученного ранее объединенного раствора водного выщелачивания «черной массы»:

$$V_{\text{сорбента}} = \frac{C_0 \cdot V}{\text{ДОЕ}}, \quad (47)$$

где $V_{\text{сорбента}}$ – объем сорбента для очистки раствора, дм³; C_0 – исходная концентрация ионов алюминия в растворе, мг/дм³; V – объем раствора для очистки, дм³; ДОЕ – динамическая обменная емкость сорбента, мг/см³.

3.4 Ионообменная очистка раствора водного выщелачивания «черной массы»

Для ионообменной очистки раствора от ионов алюминия (800 см³), полученного при водном выщелачивании «черной массы» при Ж:Т, равном 10, использовали свежий анионит Diaion CRB05. Объем анионита, необходимого на очистку раствора, рассчитывали по формуле (47), исходя из полученных значений ДОЕ по ионам алюминия в модельном эксперименте, которая составила 2,47 г/дм³ при удельной нагрузке 2 КО/ч. С учетом концентрации ионов алюминия ($C_0 = 112,7$ мг/дм³), объем анионита CRB05, необходимый для очистки раствора, полученного в ходе водного выщелачивания «черной массы», составил 37 см³.

Поскольку в растворе присутствуют ионы кальция, магния, железа и никеля, параллельно с удалением ионов алюминия проводили дополнительную очистку раствора от этих катионов с использованием 37 см³ хелатной смолы Purolite S950 (аминофосфоновая кислота), которую предварительно переводили в Li-форму пропусканием через слой сорбента 2 М раствора гидроксида лития со скоростью потока 111 см³/ч (3 КО/ч) в течение 1 часа восходящим потоком, а затем промывали

водой со скоростью потока 222 см³/ч (6 КО/ч) для вытеснения раствора гидроксида лития из межгранульного пространства.

Объем сорбента Purolite S950 - 37 см³ был выбран, исходя из скорости потока на очистке в 74 см³/ч (2 КО/ч), поскольку очистка от анионов и катионов проводилась одновременно в последовательно соединенных колоннах с сорбентами CRB05 и S950. Перед началом сорбции колонки с сорбентом осушали и заполняли раствором водного выщелачивания «черной массы». Полученный очищенный раствор (рафинат) анализировали методом АЭС-ИСП; результаты анализа представлены в таблице 33.

Таблица 33 - Результат АЭС-ИСП анализа раствора водного выщелачивания «черной массы» до и после сорбционной очистки

Элемент	До очистки, мг/дм ³	После очистки, мг/дм ³
Ti	< 0,1	< 0,1
Ca	13,8	0,5
Mn	< 0,1	< 0,1
Cu	< 0,1	< 0,1
Fe	2,6	0,75
Ni	4,0	1,95
Al	112,7	< 0,5
Mg	3,0	0,6
Na	148,2	67,05
P	7,7	5,4
K	141,1	127,5
Li	1648,9	1661,4
Co	< 0,1	< 0,1

В результате сорбционной очистки литийсодержащего раствора водного выщелачивания «черной массы» при удельной нагрузке 2 КО/ч на ионитах Diaion CRB05 и Purolite S950 удалось полностью удалить ионы алюминия и частично удалить ионы кальция, магния, железа и никеля. Полученный очищенный раствор использовали для получения карбоната лития.

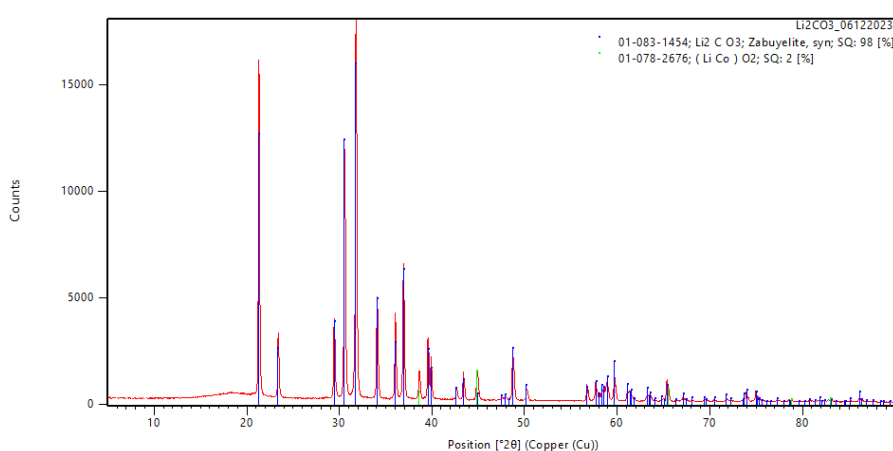
3.5 Осаждение карбоната лития

Так как концентрация лития (1,66 г/дм³) в очищенном сорбцией растворе (таблица 33) не позволяет провести осаждение карбоната лития в связи с относительно высокой его растворимостью в воде, рафинат концентрировали

упариванием в титановом стакане на магнитной мешалке с 750 до 50 см³. В процессе упаривания наблюдали частичное осаждение карбоната лития. После упаривания через нагретый раствор пропускали углекислый газ до pH 8,5. При этом наблюдалось осаждение карбоната лития по реакции (48):



Полученный осадок карбоната лития (рисунок 19б) отделяли от раствора вакуум-фильтрацией и сушили в течение 1 часа при температуре 150 °С.



а)



б)

Рисунок 19 – Карбонат лития, полученный из «черной массы» ЛИА: а) рентгенограмма; б) внешний вид

Осадок был проанализирован методом РФА для идентификации полученной фазы. Как видно по рентгенограмме (рисунок 19а), полученный осадок представляет собой карбонат лития, однако в составе осадка обнаружилась и другая фаза с кубической сингонией (пространственная группа $R\bar{3}m$), которая по строению схожа с кобальтитом лития [146], однако достоверно идентифицировать данную фазу не удалось.

Для анализа химического состава полученного карбоната лития осадок массой 0,428 г был растворен в 45 см³ соляной кислоты и проанализирован методом АЭС-ИСП на содержание элементов, присущих «черной массе», а также щелочных и щелочноземельных металлов, присутствующих в карбонате лития, получаемом

из первичного сырья. Долю основного вещества определяли ацидиметрическим титрованием согласно методике, описанной в [147]. Результат АЭС-ИСП анализа раствора представлен в таблице 34.

Таблица 34 - АЭС-ИСП анализ раствора выщелачивания карбоната лития, полученного из «черной массы» ЛИА

Содержание, мг/дм ³														
Ti	Ca	Mn	Cu	Fe	Ni	Al	Mg	Na	P	K	Li	Co	B	S
2,9	3,5	<0,1	<0,1	0,9	<0,1	15,2	2,5	1,9	5,2	1,8	3210	<0,1	0,9	0,1

Результаты химического анализа состава карбоната лития представлены в таблице 35.

Таблица 35 - Результат химического анализа карбоната лития

Элемент	Содержание, %	Метод анализа
Li ₂ CO ₃	98,2	Ацидиметрия
Ti	0,0170	АЭС-ИСП
Ca	0,0204	АЭС-ИСП
Mn	0,0006	АЭС-ИСП
Cu	Не обн.	АЭС-ИСП
Fe	0,0053	АЭС-ИСП
Ni	Не обн.	АЭС-ИСП
Al	0,0888	АЭС-ИСП
Mg	0,0146	АЭС-ИСП
Na	0,0111	АЭС-ИСП
P	0,0304	АЭС-ИСП
K	0,0105	АЭС-ИСП
Co	Не обн.	АЭС-ИСП
B	0,0052	АЭС-ИСП
S	0,0006	АЭС-ИСП
H ₂ O	0,2	Гравиметрия

Доля основного вещества, по результатам ацидиметрического титрования, составила 98,2 %. Полученный карбонат лития по содержанию щелочных и щелочноземельных металлов сопоставим с техническим карбонатом лития, получаемым из естественных источников (Albemarle, Rockwood Lithium), однако в действующих нормативных документах многих производителей отсутствуют требования к содержанию некоторых элементов, таких как титан, кобальт, медь, алюминий и никель, являющихся нетипичными для карбоната лития, получаемого из естественных гидроминеральных и рудных источников.

Наибольшую долю примесей в карбонате лития занимает алюминий (0,089 %), несмотря на то что после сорбционного удаления он не был обнаружен в растворе. В связи с этим проблема очистки карбоната лития от ионов алюминия все еще остается актуальной. Другая проблема связана с относительно низким извлечением лития (40-70 %) при водном выщелачивании, что также требует дополнительного изучения.

При вскрытии «черной массы» после водного выщелачивания было обнаружено, что таким способом удалось извлечь 46,7 % лития. Результат химического анализа «черной массы» до и после водного выщелачивания представлен в таблице 36.

Таблица 36 – Химический состав «черной массы» до и после водного выщелачивания

Элемент	Содержание, %	
	До выщелачивания	После выщелачивания
Li	3,15	1,68
Al	3,39	3,46
P	0,68	0,70
Ti	0,08	0,08
Mn	7,48	7,64
Fe	0,87	0,89
Co	14,97	15,27
Ni	9,72	9,92
Cu	2,47	2,52

Для анализа возможных причин относительно низкого извлечения лития из «черной массы» были проведены дополнительные исследования.

3.6 Выщелачивание лития с использованием поверхностно-активных веществ и окислителя

Одной из вероятных причин низкого извлечения лития может быть гидрофобность графитной составляющей «черной массы». Для повышения смачиваемости «черной массы» было решено использовать поверхностно-активные вещества, а именно лаурилсульфат натрия (SLS).

Для определения необходимого количества поверхностно-активного

вещества, достаточного для смачивания графитовой фазы, проводилась серия экспериментов по водному выщелачиванию «черной массы» в присутствии различного количества ПАВ: от 0,001 до 0,2 г ПАВ на 1 г «черной массы» («ЧМ»). Эксперименты выполняли при соотношении Ж:Т = 100:1 с использованием «черной массы», из которой литий ранее был извлечен путем водного выщелачивания.

На рисунке 20 представлен процесс выщелачивания «черной массы» в присутствии различного количества ПАВ. В стакане №2 количества ПАВ недостаточно для полного смачивания гидрофобного осадка, тогда как при избыточном количестве ПАВ возникают условия интенсивного пенообразования при фильтрации осадка.

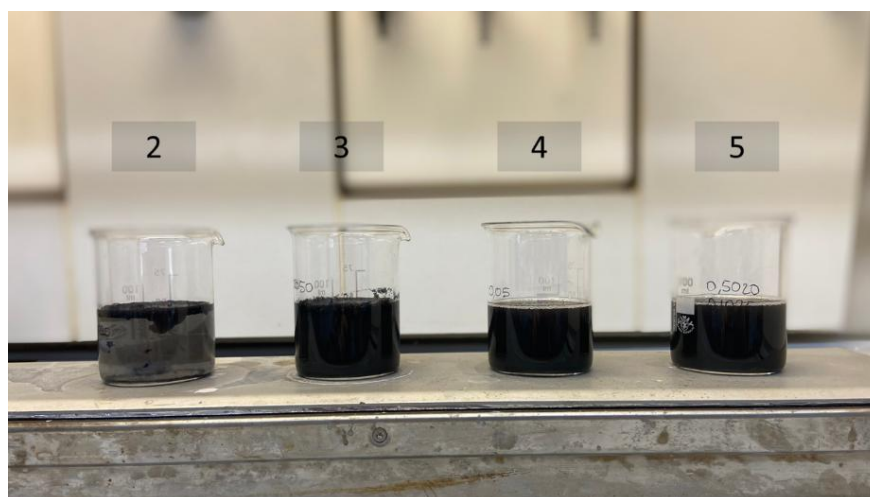


Рисунок 20 – Выщелачивание лития из «черной массы» в присутствии ПАВ

Результаты водного выщелачивания представлены в таблице 37.

Таблица 37 – Результаты водного выщелачивания лития из «черной массы» в присутствии ПАВ

№	m SLS/ m «ЧМ», г/г	Наличие пены	Концентрация Li, мг/дм ³	Извлечение Li, %
1	0,000	Нет	21,6	12,89
2	0,001	Нет	42,0	25,06
3	0,010	Мало пены	44,1	26,31
4	0,100	Много пены	41,7	24,88
5	0,200	Очень много пены	51,2	30,55

В результате добавления лаурилсульфата натрия удалось повысить извлечение лития из «черной массы» с 13 до 25-26 %. Наиболее оптимальным является добавление от 0,001 до 0,010 г лаурилсульфата натрия на 1 г «черной массы», так как повышение этого количества сопровождается образованием пены при дальнейшей фильтрации пульпы.

Другой вероятной причиной неполного выщелачивания может являться отсутствие окислителя. Поскольку процессы интеркаляции и деинтеркаляции ионов лития сопровождаются изменением степени окисления интеркалянта, предполагается, что для высвобождения ионов лития необходимы восстановители или окислители для перевода носителя в инертную форму.

Для выбора наиболее эффективного окислителя и восстановителя было проведено выщелачивание порций по 0,5 г «черной массы» в 50 см³ водного раствора с добавлением окислителя (H₂O₂, Ca(OCl)₂, HNO₃) или восстановителя (N₂H₄·H₂O). По результатам эксперимента (таблица 38). наиболее эффективными оказались системы с добавлением перекиси водорода или гипохлорита кальция, которые позволяют дополнительно извлечь из «черной массы» около 50-60 % лития.

Таблица 38 – Результаты выщелачивания лития с добавлением различных окислителей и восстановителей

№	Растворитель, реагент	Массовая доля реагента, %	Извлечение Li, %
1	H ₂ O	-	12,9
2	H ₂ O+H ₂ O ₂	13%	61,2
3	H ₂ O+HNO ₃	10%	≈100,0
4	H ₂ O+Ca(OCl) ₂	1,25%	52,1
5	H ₂ O+N ₂ H ₄ ·H ₂ O	20%	14,9

Несмотря на то, что извлечение лития при использовании перекиси водорода выше (61,2 %), чем при использовании гипохлорита кальция (52,1 %), более селективным к литию окислителем является гипохлорит кальция. Использование перекиси водорода приводит к тому, что некоторые элементы, такие как марганец, никель и кобальт, частично переходят в раствор [148], что существенно затрудняет дальнейшее выделение товарных солей лития.

Так, при выщелачивании 0,5 г «черной массы» в 50 см³ 13 % перекиси водорода был получен раствор, АЭС-ИСП анализ которого представлен в таблице 39. Извлечение Li при этом составило 61,2 %, Mn – 22,8 %, Ni – 3,2 %.

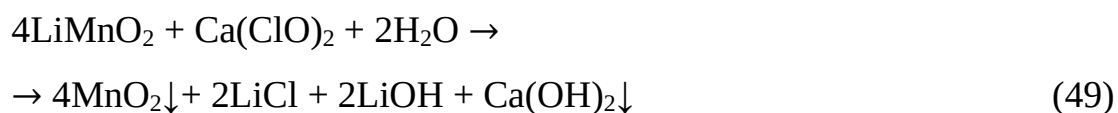
Таблица 39 – Результаты АЭС-ИСП анализа раствора выщелачивания «черной массы» с использованием перекиси водорода

Содержание, мг/дм ³								
Ti	Mn	Cu	Fe	Ni	Al	P	Li	Co
< 0.1	167,7	< 0.1	< 0.1	28,2	5,9	< 0.1	102,6	367,8

При выщелачивании «черной массы» азотной кислотой происходит практически полное выщелачивание лития, однако при этом в раствор переходят металлы катодной массы, что наряду с кислой средой существенно затрудняет выделение лития. Для дальнейших исследований в качестве окислителя был выбран гипохлорит кальция.

В стакан объемом 1 дм³ заливали 740 см³ воды, что с учетом 74 г «черной массы» соответствует Ж:Т, равному 10:1. Затем добавляли 3,7 г лаурилсульфата натрия из расчета 0,05 г лаурилсульфата натрия на 1 г «черной массы» и 10 г гипохлорита кальция. Процесс выщелачивания проводили в течение 2 часов при постоянном перемешивании при комнатной температуре.

В процессе выщелачивания было обнаружено, что раствор имеет слабощелочную среду (рН 7,3), хотя в предполагаемой реакции выщелачивания должен образоваться гидроксид лития:



Вероятно, в процессе окисления могут участвовать и другие элементы, входящие в состав «черной массы». Так, алюминий в составе шпинелей или токоподводящей подложки может реагировать с ионами лития, образуя нерастворимый слоистый двойной гидроксид, что также может объяснять неполное извлечение лития. Кроме того, нейтральная среда может быть результатом осаждения гидроксида кальция в результате реакции между избытком

гипохлорита кальция и образовавшимся гидроксидом лития:



Раствор после выщелачивания пропускали через колонку, наполненную 50 см³ активированного угля МАУ-200, с целью очистки от пенообразователя (лаурилсульфата натрия) при удельной скорости потока 0,5 КО/ч, а затем анализировали на содержание основных элементов. Результаты АЭС-ИСП анализа раствора водного выщелачивания «черной массы» с использованием гипохлорита кальция представлены в таблице 40.

Таблица 40 – Состав раствора, полученного при выщелачивании «черной массы» с использованием гипохлорита кальция

Содержание, мг/дм ³										
Ti	Ca	Mn	Cu	Fe	Ni	Al	Na	P	Li	Co
< 0,1	334,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	65,8	< 0,1	751,8	< 0,1

Как видно из результатов анализа полученного раствора (таблица 40), литий может быть достаточно селективно переведен в раствор с использованием гипохлорита кальция. Извлечение лития в данном эксперименте составило 48,0 %. Несмотря на то, что тяжелые элементы, такие как кобальт, никель и марганец, не были обнаружены в растворе, для получения кондиционного карбоната лития требуется очистка раствора от ионов кальция.

Также следует отметить, что в растворе не обнаружено ионов алюминия, поэтому сорбционная очистка от ионов алюминия не требуется.

«Черную массу» после выщелачивания с использованием гипохлорита кальция вскрывали в смеси серной азотной и хлорной кислот с целью определения остаточного содержания лития и других элементов. Результаты вскрытия «черной массы» представлены в таблице 41.

Так, при первом выщелачивании (водой) было извлечено 46,8 % лития, при повторном выщелачивании с использованием раствора гипохлорита кальция было извлечено еще 24,8 % лития, а суммарное извлечение с учетом водного выщелачивания, описанного в п. 3.1, составило 71,6 %.

Таблица 41 – Результаты вскрытия «черной массы» после первого и второго выщелачивания

Элемент	Массовая доля, %		
	До выщелачивания	После выщелачивания 1	После выщелачивания 2
Li	3,15	1,68	0,89
B	н/а*	н/а	0,02
Na	н/а	н/а	0,57
Mg	н/а	н/а	0,11
Al	3,39	3,46	3,39
P	0,68	0,70	0,54
S	н/а	н/а	0,16
K	н/а	н/а	0,04
Ca	н/а	н/а	3,11
Ti	0,08	0,08	0,08
Mn	7,48	7,64	7,08
Fe	0,87	0,89	0,68
Co	14,97	15,27	13,60
Ni	9,72	9,92	9,30
Cu	2,47	2,52	2,58

*н/а – не анализировался

Раствор от выщелачивания (таблица 40) был сконцентрирован упариванием до 80 см³ с целью более глубокой сорбционной очистки от ионов кальция. Для очистки был использован хелатный катионит Purolite S950 в Na форме. Сорбцию проводили в статических условиях. К 75 см³ упаренного концентрата добавляли 10 см³ катионита. Перемешивание осуществляли в течение 24 часов на орбитальном шейкере. После сорбционной очистки концентрация основных элементов составила: Li - 6,96 г/дм³; Na - 6,0 г/дм³; Ca - 3,1 г/дм³.

Для снижения концентрации ионов натрия концентрат после сорбционной очистки повторно упаривали до 15 см³. При этом происходило осаждение хлорида натрия, поскольку его растворимость в воде меньше, чем у хлорида лития. Состав соли: Li – 0,4 %; Na – 35,8 %; Ca – 0,01 %. Результат АЭС-ИСП анализа концентрата после осаждения хлорида натрия представлен в таблице 42.

Таблица 42 – Состав литиевого концентрата по данным АЭС-ИСП анализа

Содержание, мг/дм ³										
Ti	Ca	Mn	Cu	Fe	Ni	Al	Na	P	Li	Co
< 0,1	43,0	< 0,1	< 0,1	6,0	< 0,1	16,2	22809,6	67,5	31972,6	< 0,1

Из полученного концентрата карбонат лития осаждали по реакции (8). К 13 см³ концентрата добавляли 9,5 см³ 3,5 М раствора карбоната натрия. После 30 минут нагрева при температуре 85 °С и перемешивания пульпу фильтровали и промывали 10 см³ горячей воды, а полученный осадок карбоната лития сушили и анализировали методами АЭС-ИСП и ацидиметрии. Масса полученного осадка составила 1,9 г, результаты его анализа представлены в таблице 43.

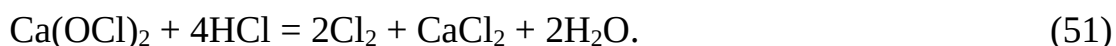
Таблица 43 - Результат химического анализа карбоната лития

Элемент	Содержание, %	Метод анализа
Li ₂ CO ₃	95,6	Ацидиметрия
Ti	0,0004	АЭС-ИСП
Ca	0,0226	АЭС-ИСП
Mn	Не обн.	АЭС-ИСП
Cu	Не обн.	АЭС-ИСП
Fe	0,0254	АЭС-ИСП
Ni	Не обн.	АЭС-ИСП
Al	0,0211	АЭС-ИСП
Mg	0,0340	АЭС-ИСП
Na	0,3160	АЭС-ИСП
P	0,1380	АЭС-ИСП
K	0,0094	АЭС-ИСП
Co	Не обн.	АЭС-ИСП
B	0,0020	АЭС-ИСП
S	0,2534	АЭС-ИСП
H ₂ O	0,22	Гравиметрия

Доля основного вещества в полученном продукте составила 95,6 %. Наибольшую долю примесей составляют натрий, сера и фосфор. Вероятно, относительно низкое качество полученного карбоната лития связано с внесением примесей при введении реактивов в процессе выщелачивания. В частности, заражение серой могло быть вызвано добавлением лаурилсульфата натрия. Возможно, для получения более чистого продукта требуется дополнительная очистка литиевого концентрата на анионообменной смоле от сульфат- и фосфат-ионов. Другим вариантом очистки может быть переосаждение карбоната лития путем карбонизации и декарбонизации в более крупном масштабе.

Тем не менее, данный эксперимент показывает, что введение окислителя при выщелачивании «черной массы» существенно повышает степень извлечения лития.

Далее был опробован способ выщелачивания «черной массы» в воде с использованием газообразного хлора. Для этого 73 г порошка «черной массы» смешивали с 350 см³ воды, а через полученную пульпу продували газообразный хлор, который был получен путем добавления соляной кислоты к осадку гипохлорита кальция с использованием склянки Дрэкеля. Образование хлора можно описать реакцией:



Во время выщелачивания в емкости с пульпой, продуваемой газообразным хлором, контролировали pH. При подаче хлора показатель pH снижался. Реакция была полностью остановлена при достижении pH 5 для предотвращения растворения цветных металлов, входящих в состав «черной массы».

Предполагаемый механизм выщелачивания лития из материала носителя может быть описан реакцией:



После окончания выщелачивания пульпа была отфильтрована, а раствор был проанализирован на содержание основных элементов. Результат АЭС-ИСП анализа полученного раствора представлен в таблице 44.

Таблица 44 – Состав раствора, полученного при водном выщелачивании «черной массы» в присутствии газообразного хлора.

Содержание, мг/дм ³								
Ti	Mn	Cu	Fe	Ni	Al	P	Li	Co
Не обн.	0,5	0,4	1,6	75,3	0,9	Не обн.	53,0	17,8

Как можно видеть, в растворе выщелачивания в относительно высоких концентрациях присутствуют кобальт и никель. Суммарное извлечение лития из «черной массы» удалось увеличить, таким образом, до 78,5 %, однако выделение лития из полученного раствора не проводили ввиду высокого содержания примесных элементов.

3.7 Выводы по главе 3

1. Исследован процесс водного выщелачивания лития из «черной массы» отработанных литий-ионных аккумуляторов. Установлено, что степень извлечения лития увеличивается с ростом соотношения Ж:Т, однако даже при Ж:Т $\approx$ 200 литий не переходит в раствор полностью. Кинетика процесса наиболее адекватно описывается моделью Еловича, что свидетельствует о лимитировании стадии химической реакции на гетерогенной поверхности.

2. Показано, что прямое водное выщелачивание обеспечивает высокую чистоту получаемого карбоната лития (98,2 % по основному веществу), однако извлечение лития в раствор не превышает 41,2 %. Ограничения метода связаны с гидрофобностью графитовой фазы и сорбционной активностью остаточных оксидных структур.

3. Установлено, что введение поверхностно-активного вещества (лаурилсульфата натрия) и окислителя (гипохлорита кальция) в процесс выщелачивания позволяет повысить суммарное извлечение лития до 71,6 %. При этом гипохлорит кальция обеспечивает более селективное извлечение лития по сравнению с пероксидом водорода, при котором в раствор переходят марганец, никель и кобальт.

4. Разработан процесс сорбционной очистки раствора водного выщелачивания от ионов алюминия, кальция, магния и других примесных металлов с использованием слабоосновного анионита Diaion CRB05 и хелатного катионита Purolite S950. Динамическая обменная емкость CRB05 по алюминию составила 2,47 г/дм³ при удельной скорости потока 2 КО/ч.

5. Из очищенного раствора водного выщелачивания после упаривания и осаждения карбонатом натрия получен карбонат лития с содержанием основного вещества 98,2 %. При использовании окислителя (гипохлорита кальция) в процессе выщелачивания чистота конечного продукта снижается до 95,6 % за счет соосаждения примесей натрия, серы и фосфора, что требует применения дополнительных стадий очистки (переосаждение, карбонизация–декарбонизация) для достижения кондиционного качества.

Глава 4 Исследования по получению карбоната лития из первичного сырья

Одной из частей работы является апробация технологии получения карбоната лития из гидроминерального сырья.

4.1 Очистка пластовой воды от нефтепродуктов

Перед сорбционным извлечением лития из рассола должны быть удалены нефтепродукты, содержащиеся в пластовой воде, так как они способны негативно повлиять на сорбцию лития. Для этого использовали 4 вида различных фильтрующих материалов (таблица 19), через которые нисходящим потоком пропускали нефтесодержащий рассол. Методика проведения эксперимента описана в п. 2.11.

По результатам эксперимента (таблица 45), наиболее полное удаление нефтепродуктов происходит с использованием диатомитовой фильтрующей загрузки DIAMIX Aqua, которая способна удалять нефтепродукты до остаточной концентрации менее 0,5 мг/дм³. Стоит также отметить высокое извлечение нефтепродуктов на активированном угле МАУ-200, однако использование активированного угля для удаления нефтепродуктов сопряжено со сложностью регенерации, поэтому наиболее эффективным является использование коалесцирующей загрузки на основе диатомита.

Таблица 45 – Результаты эксперимента по удалению нефтепродуктов из пластовой воды

№	Фильтрующая загрузка	Концентрация НП, мг/дм ³	Извлечение НП, %
1	АС/МС	1,54	78,28
2	DIAMIX Aqua	0,45	93,63
3	МФУ	1,42	79,97
4	МАУ-200	1,07	84,94
5	Исходный рассол	7,11	-

4.2 Синтез литий-селективного сорбента

На следующем этапе была проведена серия экспериментов по синтезу литий-

селективного сорбента на основе двойного слоистого гидроксида алюминия-лития по методике, описанной в п. 2.7. Главной целью экспериментов было выявление оптимальных режимов синтеза, обеспечивающих наибольшую механическую прочность гранул. В качестве связующего были использованы соединения из класса полисахаридов: альгинат натрия и карбоксиметилцеллюлоза. Внешний вид гранул представлен на рисунке 21.



а)



б)

Рисунок 21 – Внешний вид гранул Li-Al LDH сорбента; а) с использованием альгината натрия; б) с использованием карбоксиметилцеллюлозы

По результатам серии экспериментов по синтезу литий-селективного сорбента (таблица 46) было обнаружено, что механическая прочность гранул сорбента увеличивается пропорционально количеству вводимого связующего (рисунок 22).

Таблица 46 – Механическая прочность Li-Al LDH сорбента в зависимости от типа и количества связующего

№ Примера	Массовая доля связующего, %	Механическая прочность, %	
		Альгинат натрия	Карбоксиметилцеллюлоза
1	0,5	0	0
2	2	3	18
3	4	20	85
4	6	80	99
5	8	97	99
6	10	98	н/д*
7	12	99	н/д

*н/д – нет данных

Также было обнаружено, что после сушки гранул при комнатной температуре гранулы сохраняют свойство к набуханию в водных растворах. Значительное набухание является нежелательным, так как при этом снижается удельная емкость сорбента. Резкое увеличение температуры при сушке снижает механическую прочность получаемых гранул, однако режим сушки с постепенным повышением температуры позволяет получать прочные гранулы с относительно небольшой набухаемостью. Сушку гранул проводили при комнатной температуре в течение 24 часов, затем каждые 2 часа температуру увеличивали на 25 °С до 200 °С.

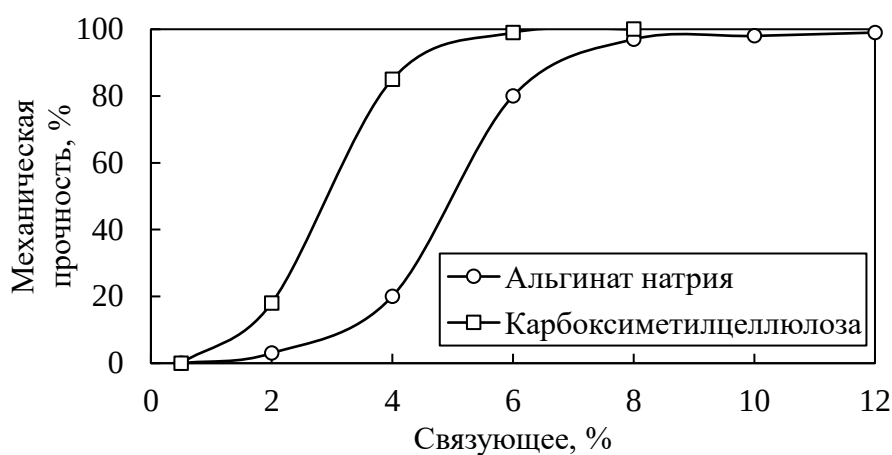


Рисунок 22 – Зависимость механической прочности от количества вводимого связующего

Как показали эксперименты, увеличение количества вводимого связующего ухудшает фильтрацию пульпы. Установили, что при использовании альгината натрия в качестве связующего оптимальным является введение его от 8 до 12 % от массы полиалюминийхлорида, а для карбоксиметилцеллюлозы — от 6 до 8 %. Для дальнейших исследований использовали образец сорбента, полученный по примеру 5 с использованием карбоксиметилцеллюлозы. Свойства этого сорбента приведены в таблице 47.

Таблица 47 - Свойства синтезированного Al-Li-СДГ сорбента

Показатель	Значение
Насыпная плотность сухого сорбента, г/см ³	0,81
Насыпная плотность влажного сорбента, г/см ³	0,68
Измельчаемость, %	1,72
Истираемость, %	0,27
Набухаемость, %	19
Поперечный размер гранул, мм	0,85
Полная емкость по литию, мг/г	5,7
Полная емкость по литию, г/дм ³	3,9

Для оценки гидродинамических свойств сорбента была определена зависимость расширения слоя сорбента от линейной скорости потока. Для этого загружали сорбент в ионообменную колонну ВЗОР 30/24/200, пропускали через нее рассол восходящим потоком с линейной скоростью от 2,5 до 20 м/ч и измеряли высоту расширенного слоя сорбента. Полученные данные были использованы для построения зависимости расширения слоя сорбента от линейной скорости потока рассола в колонну (рисунок 23).



Рисунок 23 - Расширение слоя Al-Li-СДГ сорбента в зависимости от линейной скорости потока

Избыточное расширение слоя сорбента снижает эффективность сорбции и приводит к увеличению высоты сорбционных колонн, поэтому для дальнейших расчетов размеров колонн допустимое расширение слоя было принято равным 10 %, а допустимая линейная скорость потока при этом составляет 9 м/ч.

4.3 Сорбция лития из рассола

4.3.1 Сорбция лития в динамических условиях

Для определения емкости синтезированного литий-селективного сорбента проводили эксперименты по сорбции лития в динамических условиях из рассола Кембрийского водоносного горизонта, очищенного от нефтепродуктов (таблица 17).

Поскольку свежий синтезированный сорбент уже имеет в своей структуре хлорид лития, перед началом эксперимента проводили десорбцию лития водой. В эксперименте была задействована колонка ИОК ВЗОР 20/16/190 объемом 40 см³, которую заполняли 30 см³ сорбента Al-Li-СДГ. Воду подавали в колонку перистальтическим насосом нисходящим потоком со скоростью 60 см³/ч в течение 4 часов. Затем восходящим потоком в колонку с сорбентом подавали рассол со скоростью потока 60 см³/ч. Выходящий из колонки рафинат фракционировали коллектором фракций по 5 колоночных объемов и анализировали методом АЭС-ИСП на содержание основных элементов. По результатам эксперимента были построены выходные кривые сорбции (рисунок 24).

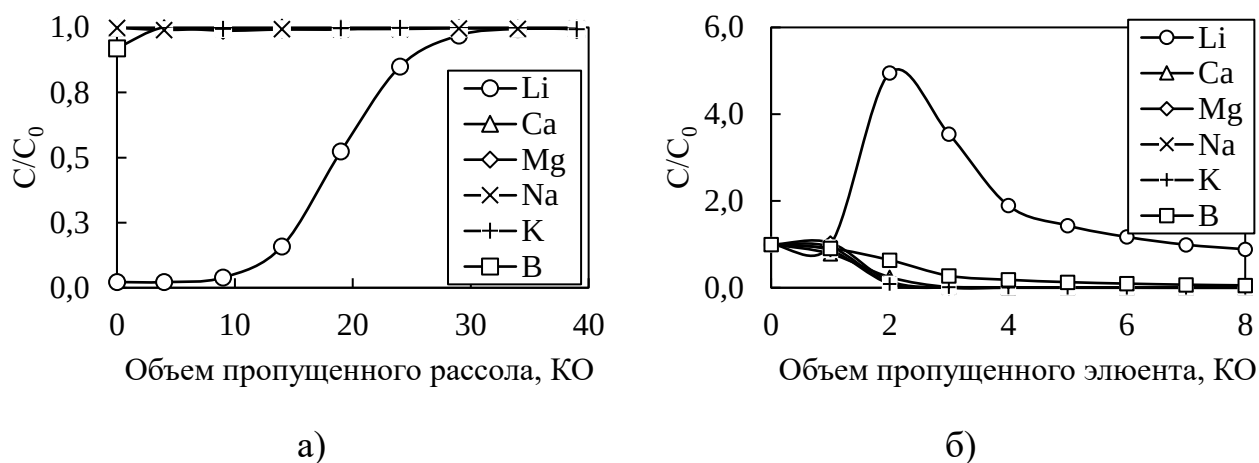


Рисунок 24 – Выходные кривые: а) сорбции (удельная скорость потока 2 КО/ч), б) десорбции (удельная скорость потока 2 КО/ч)

Как можно видеть из графиков выходных кривых сорбции (рисунок 24а), Al-Li-СДГ сорбент поглощает из раствора исключительно ионы лития (линии для катионов Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ на рисунке 24а накладываются друг на друга). При

удельной скорости потока рассола 2 КО/ч сорбент способен извлекать около 97 % лития до остаточной концентрации лития около $6,8 \text{ мг/дм}^3$, что соответствует динамической обменной емкости по литию – $3,1 \text{ г/дм}^3$. Полная динамическая обменная емкость сорбента по ионам лития составила $3,9 \text{ г/дм}^3$. Кроме того, как следует из графика выходных кривых десорбции, наряду с литием сорбент поглощает бор предположительно в виде тетрагидроксоболат-ионов $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, поскольку слоистые двойные гидроксиды, как класс соединений, обладают анионообменными свойствами [149].

Десорбцию лития проводили водой, которую подавали в колонку с сорбентом нисходящим потоком со скоростью 2 КО/ч, а выходящий элюат фракционировали коллектором фракций. На основании анализа фракций элюатов были построены выходные кривые десорбции (рисунок 24б).

Поскольку десорбция лития с Al-Li-СДГ реализуется водой, стадия промывки сорбента между сорбцией и десорбцией отсутствует, поэтому отмывка сорбента от рассола идет одновременно с десорбцией лития.

Для исследования кинетики сорбции лития двойным слоистым гидроксидом алюминия-лития дополнительно было проведено насыщение сорбента при удельной скорости потока 1 и 3 КО/ч со сравнением выходных кривых сорбции лития (рисунок 25).

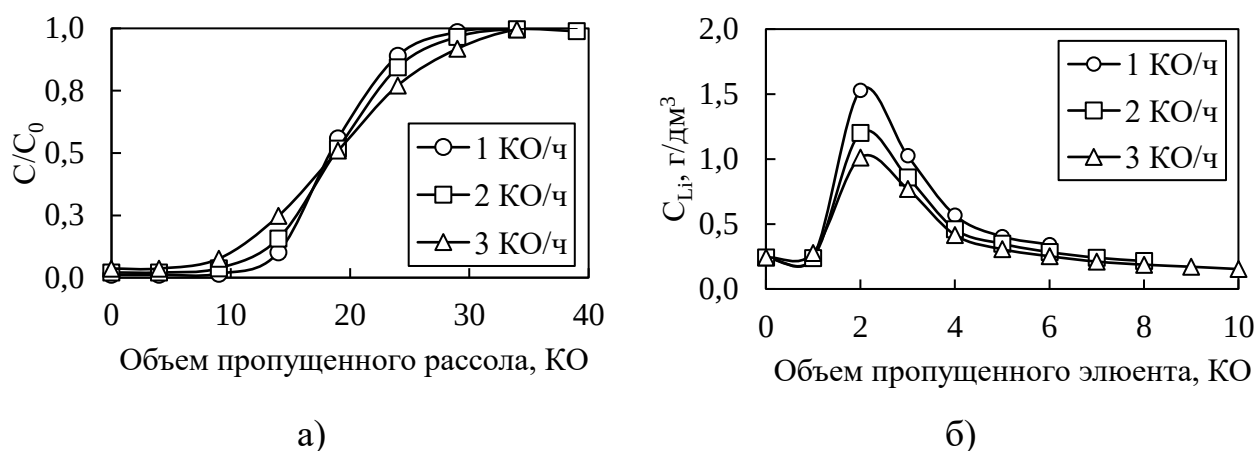


Рисунок 25 – Выходные кривые а) сорбции лития; б) десорбции лития

Как можно видеть, при увеличении удельной скорости потока увеличивается

концентрация лития в рафинате и, как следствие, снижается извлечение лития, а также увеличивается объем рассола, необходимого для полного насыщения сорбента.

Для исследования кинетики десорбции лития водой были проведены дополнительные эксперименты при удельной нагрузке 1 и 3 КО/ч (рисунок 25). Как показывают результаты, при снижении удельной скорости потока на десорбции возможно получение более концентрированного по литию элюата, что позволяет снизить расход воды на десорбцию лития.

При промышленном извлечении лития сорбцией используют несколько последовательно объединенных колонн, поэтому для определения необходимого количества колонн в каскаде сорбции была построена зависимость ДОЕ от извлечения для удельной нагрузки 1, 2 и 3 КО/ч, а затем для целевого извлечения лития 95 % было рассчитано количество колонн по соотношению [101]:

$$n \geq \frac{2\text{ПДОЕ}}{\text{ДОЕ}-1}. \quad (53)$$

Результаты сорбции лития в динамических условиях на Al-Li-СДГ сорбент представлены в таблице 48.

Таблица 48 – Результаты сорбции лития в динамических условиях на Al-Li-СДГ сорбент

УН, КО/ч	ПДОЕ		ДОЕ		n	Извлечение, %
	г/дм ³	мг/г	г/дм ³	мг/г		
1	3,91	5,67	3,35	4,86	2	97,9
2	3,97	5,75	2,80	4,06	2	95,1
3	3,94	5,71	1,92	2,78	3	94,5

Так, для достижения заданного извлечения при удельной скорости потока рассола 2 КО/ч достаточно двух колонн. При увеличении скорости потока рассола до 3 КО/ч потребуется не менее трех колонн.

4.3.2 Кинетическое моделирование процесса сорбции лития и оценка лимитирующих стадий

Исследование кинетики сорбции лития в статических условиях показало, что

время полунасыщения составляет 3 минуты (рисунок 26) и согласуется с данными, полученными в работе [150]. Емкость сорбента в статических условиях составила $3,8 \text{ г/дм}^3$ ($5,5 \text{ мг/г}$).

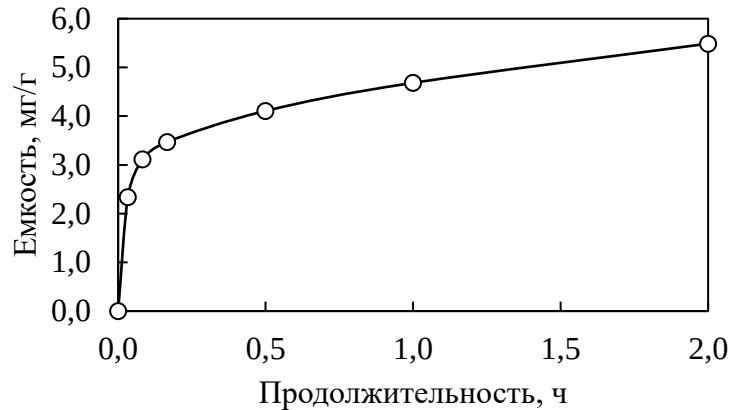


Рисунок 26 – Экспериментальная кинетическая кривая сорбции лития

Ключевым результатом обработки кинетической кривой сорбции лития в статических условиях стало выявление модели, наилучшим образом описывающей процесс. Графики линейных аппроксимаций моделей псевдопервого и псевдовторого порядка представлены на рисунок 27.

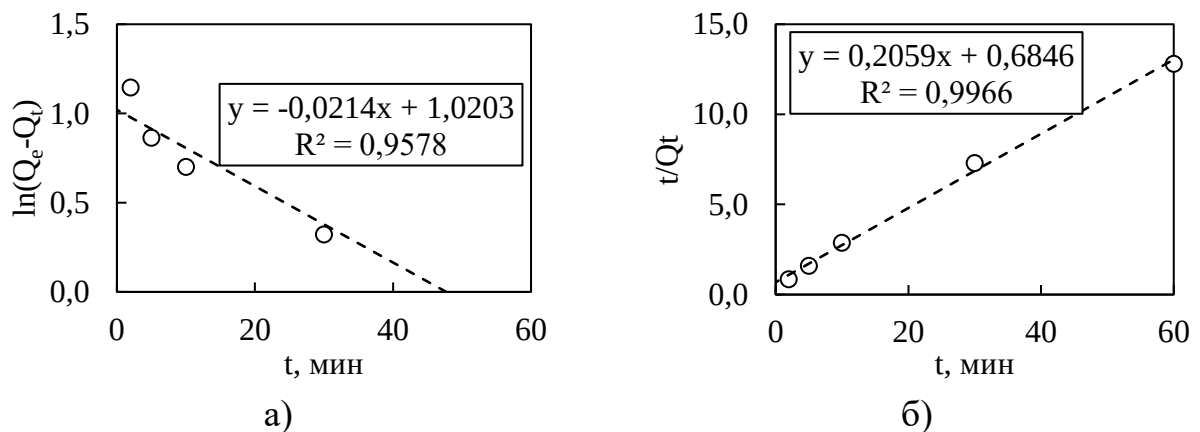


Рисунок 27 - Линейные аппроксимации: а) модели псевдопервого порядка; б) модели псевдовторого порядка

Как видно из графиков линейных зависимостей (рисунок 27), модель псевдовторого порядка (t/Q_t от t) демонстрирует высокую детерминацию ($R^2 =$

0,9966) и хорошее согласие с экспериментально определенной равновесной емкостью (таблица 49), в отличие от модели псевдопервого порядка. Это указывает на химическую природу лимитирующей стадии сорбции.

Таблица 49 – Кинетические параметры сорбции ионов лития

Параметр	Модель псевдопервого порядка	Модель псевдовторого порядка
Уравнение	$\ln(Q_e - Q_t) = -0,0214 \cdot t + 1,0203$	$t/Q_t = 0,2059 \cdot t + 0,6846$
Константа	$k_1 = 0,0214 \text{ мин}^{-1}$	$k_2 = 0,0214 \text{ г}/(\text{мг} \cdot \text{мин})$
Емкость	2,77 мг/г	4,86 мг/г
R^2	0,9578	0,9966

Высокий коэффициент детерминации ($R^2 = 0,9966$) и визуально наблюдаемая линейность зависимости в координатах модели псевдовторого порядка, а также хорошее согласие расчетной и экспериментальной равновесной емкости свидетельствуют о том, что кинетика сорбции ионов лития на исследуемом сорбенте наиболее адекватно описывается моделью псевдовторого порядка.

Попытка описания кинетики сорбции лития с помощью модели Еловича (рисунок 28), которая обычно применяется для описания кинетики хемосорбции на гетерогенных поверхностях, тоже показала высокую детерминацию ($R^2 = 0,9847$).

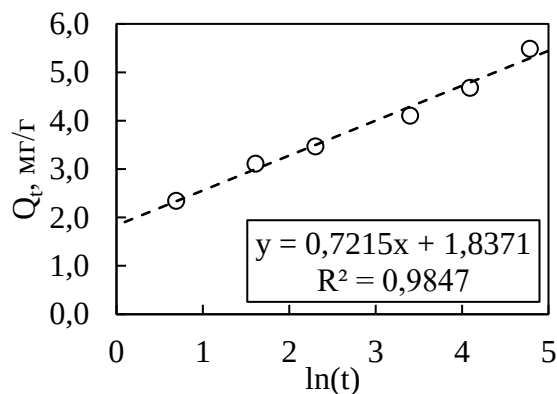


Рисунок 28 - Линейная аппроксимация в рамках модели Еловича

Найденный коэффициент α , характеризующий начальную скорость сорбции составил $\alpha = 9,20 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, коэффициент β , связанный с энергией активации и гетерогенностью поверхности, составил $\beta = 1,39 \text{ г}/\text{мг}$. Высокий коэффициент детерминации модели Еловича и согласие с результатами кинетической модели

псевдовторого порядка, полученными ранее, указывают на то, что хемосорбция вносит существенный вклад в общий механизм сорбции лития на Al-Li-СДГ.

Для объективного сравнения применимости кинетических моделей и исключения искажений, связанных с линеаризацией, была выполнена нелинейная подгонка экспериментальных данных к моделям псевдопервого порядка (PFO), псевдовторого порядка (PSO) и Еловича. На рисунок 29 представлены экспериментальные данные в сравнении с расчетными кривыми, полученными после оптимизации параметров методом наименьших квадратов.

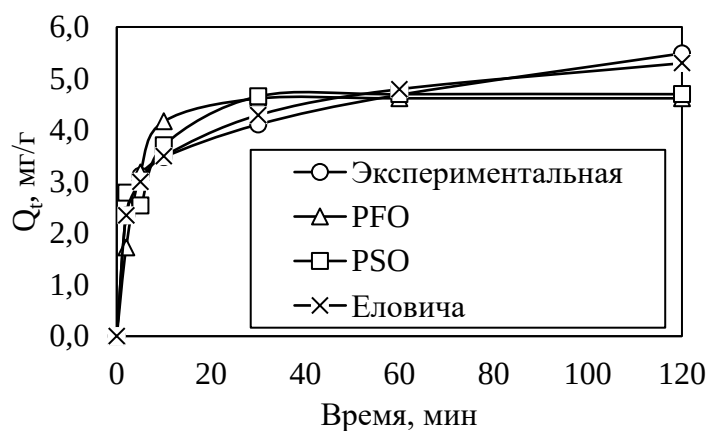


Рисунок 29 - Кинетические кривые сорбции лития сорбентом Al-Li-СДГ моделей псевдопервого порядка (PFO), псевдовторого порядка (PSO) и Еловича после нелинейного регрессионного анализа в сравнении с экспериментальной кривой

Визуально кинетическая кривая для модели Еловича (рисунок 29) наиболее близка к экспериментальным данным на всем временном интервале, тогда как модели псевдопервого порядка и псевдовторого порядка систематически отклоняются, особенно в области равновесия. Количественные характеристики нелинейной подгонки, включая SSE, AICc и BIC, приведены в таблица 50 и подтверждают статистическое превосходство модели Еловича.

Таблица 50 - Результаты нелинейного регрессионного анализа

Модель	Q_e , мг/г	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , г/(мг·мин)	α , мг/(г·мин)	β , г/мг	SSE	AIC	BIC
PFO	4,6	0,233				1,892	-2,16	-5,27
PSO	4,7		0,155			1,506	-3,76	-6,87
Еловича	5,3			8,716	1,372	0,096	-23,02	-26,13

Как следует из представленных данных, модели псевдопервого (PFO) и псевдовторого (PSO) порядка дают существенно заниженные значения равновесной емкости по сравнению с экспериментальной (5,5 мг/г), а также высокие значения SSE. При этом модель Еловича не только обеспечивает близкую к эксперименту расчетную емкость, но и характеризуется наименьшим значением SSE. Информационные критерии AICс и BIC, учитывающие как качество подгонки, так и число параметров, однозначно указывают на предпочтительность модели Еловича: соответствующие значения информационных критериев AICс и BIC значительно ниже, чем для моделей псевдопервого и псевдовторого порядка. Применимость модели Еловича указывает на то, что сорбция лития протекает на энергетически неоднородной поверхности сорбента. Наблюдаемое экспоненциальное замедление процесса обусловлено последовательным заполнением активных центров с различной энергией сорбции: первоначально занимают наиболее энергетически выгодные позиции, а по мере их заполнения процесс переходит на менее активные центры, что приводит к снижению скорости сорбции.

Для проверки применимости диффузионных моделей Бойда и Вебера-Морриса были получены зависимости, представленные на рисунке 30.

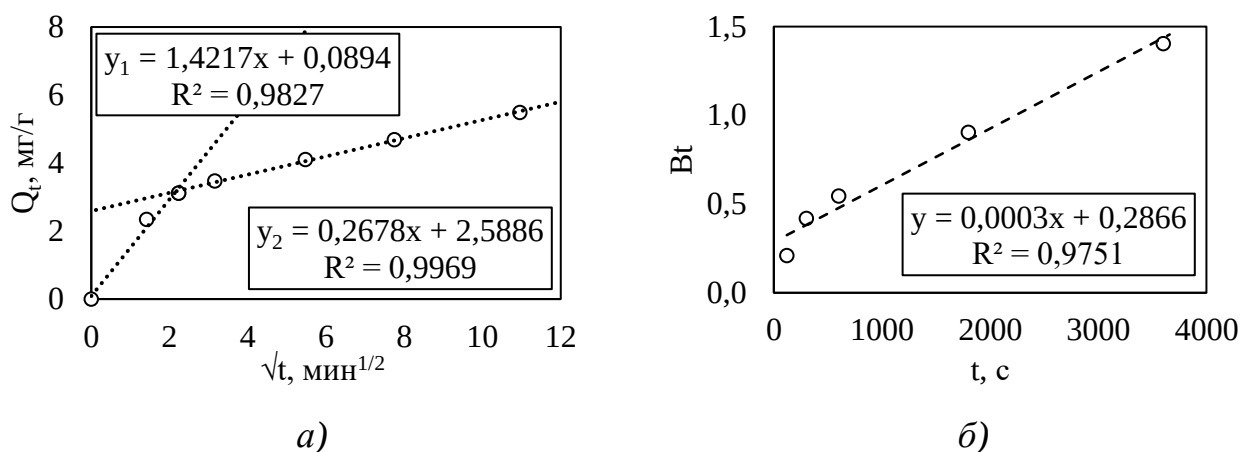


Рисунок 30 - Кинетические зависимости, построенные в рамках моделей:

а) Вебера-Морриса; б) Бойда

Анализ данных в рамках модели Вебера-Морриса (рисунок 30а) позволил выявить на графике $Q_t = f(\sqrt{t})$ два линейных участка с высокими коэффициентами детерминации. Первый участок соответствует стадии внешней диффузии, второй – внутренней, что указывает на смену лимитирующей стадии в процессе сорбции.

Анализ кинетических данных в рамках диффузионной модели Бойда (рисунок 30б) показал удовлетворительную линейность зависимости Bt от t ($R^2 = 0,9751$), однако смещение прямой выше нулевой координаты свидетельствует о том, что процесс лимитируется не исключительно внутренней диффузией, а имеет более сложный характер.

Количественные параметры, полученные при обработке кинетических данных в рамках диффузионных моделей Бойда и Вебера-Морриса, были сведены в таблицу 51.

Таблица 51 - Кинетические параметры сорбции лития из рассола, описываемые диффузионными моделями

Параметр	Модель Бойда*	Модель Вебера-Морриса
Уравнение	$Bt = 0,0003 \cdot t + 0,2866$ $-\ln(1-F) = 0,0004 \cdot t + 0,6821$	$Q_t = 1,4217 \cdot \sqrt{t} + 0,0894$ $Q_t = 0,2678 \cdot \sqrt{t} + 2,5886$
Константа	$D = 7,61 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ $D_{\text{вн}} = 7,95 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$	$k_{\text{id}1} = 1,4217 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1/2}$ $k_{\text{id}2} = 0,2678 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1/2}$
R^2	$R^2 = 0,9751$ для $Bt = f(t)$ $R^2 = 0,9578$ для $-\ln(1-F) = f(t)$	$R_1^2 = 0,9827$ $R_1^2 = 0,9969$

*Были рассмотрены два случая: 1) лимитирующей внутричастичной диффузии (первая строка в каждой из трех ячеек столбца; рисунок 30б, 2) внешней диффузии (вторая строка; график зависимости не приведен)

К сожалению, использовать применительно к моделям Бойда и Вебера-Морриса такой же подход, как и в случае моделей псевдопервого, псевдовторого порядка и модели Еловича (нелинейную обработку данных), не представлялось возможным, поскольку нелинейная подгонка для модели Бойда возможна только для полного уравнения $F(t)$ с физическими параметрами (в частности, τ_0 и т.д.) [151], а прямое сравнение AIC/BIC для кусочно-линейной модели Вебера-Морриса с остальными моделями статистически некорректно из-за разного числа наблюдений. По этой причине для диффузионных моделей придерживались

стандартных линейных проверок как диагностических.

Результаты расчетов по модели Вебера-Морриса, представленные двумя линейными уравнениями, количественно указывают на двухстадийный механизм. Значения констант скорости внутренней диффузии $k_{id1} = 1,4217 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1/2}$ и $k_{id2} = 0,2678 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1/2}$ различаются более чем в 5 раз, что подтверждает смену лимитирующей стадии. Малое значение величины отрезка, отсекаемого на оси ординат для первой стадии ($C_1 = 0,0894 \text{ мг/г}$), указывает на незначительное сопротивление граничного слоя.

Модель Бойда позволила оценить эффективный коэффициент диффузии (D), который составил $7,61 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. С учетом коэффициента внешней диффузии $D_{\text{вн}} = 7,95 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, рассчитанного по формуле (35), полученное значение критерия Био составило $Bi \approx 104$, что может указывать на преобладание внутренней диффузии в лимитировании процесса сорбции лития.

С учетом смешанной обработки данных (нелинейной для кинетических моделей и линейной для диффузионных) окончательный выбор моделей осуществлялся по уровням анализа, а не по прямому сравнению R^2 или информационных критериев.

Как показано выше, в результате нелинейной обработки была выявлена предпочтительность модели Еловича, что указывает на важную роль химического взаимодействия (хемосорбции) на гетерогенной поверхности сорбента и экспоненциальное замедление скорости по мере заполнения активных центров. При этом диффузионный анализ по модели Вебера-Морриса количественно указывает на двухстадийность кинетики сорбции лития и вклад внутренней диффузии, а модель Бойда подтверждает внутридиффузионный контроль на поздних стадиях (при $F > 0,6$).

Таким образом, мы полагаем, что сорбция лития на Al-Li-СДГ имеет сложный механизм с определяющей ролью хемосорбции на гетерогенной поверхности и существенным вкладом внутренней диффузии.

4.3.3 Моделирование изотерм сорбции и оценка термодинамических параметров

Экспериментальная изотерма сорбции лития на исследуемом сорбенте представлена на рисунке 31. Зависимость величины сорбции (q_e) от равновесной концентрации (C_e) имеет типичный L-образный характер (по классификации Жилеса [152]), что указывает на высокое сродство сорбента к ионам лития даже при низких концентрациях. Максимальная экспериментальная емкость составила 6,89 мг/г при равновесной концентрации лития 546,0 мг/дм³.

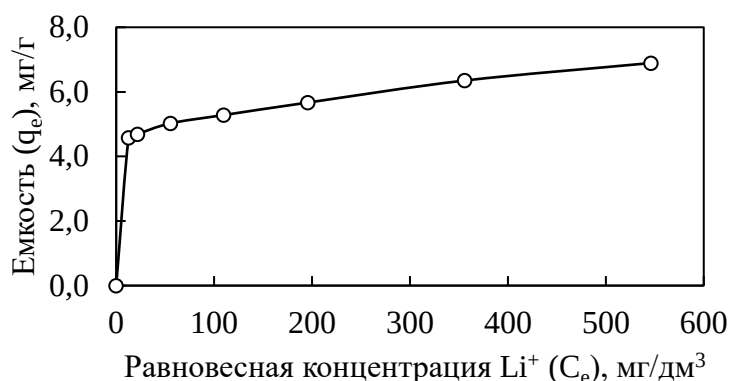


Рисунок 31 – Экспериментальная изотерма сорбции лития

Для выявления механизма сорбции и определения предельной емкости экспериментальные данные были аппроксимированы уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха, Тёмкина и Дубинина–Радушкевича. Результатом линейного анализа изотермы сорбции лития стали линеаризованные графики изотермы по различным моделям, представленные на рисунке 32.

По результатам линейного анализа наилучшее описание экспериментальных данных обеспечивает модель Ленгмюра с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,9939$. Рассчитанная предельная емкость сорбента составила 6,964 мг/г, константа Ленгмюра $K_L = 0,044$ л/мг. Модель Фрейндлиха также показала хорошее соответствие с экспериментальными данными ($R^2 = 0,9416$) и параметрами $n = 9,452$, $K_F = 3,365$ (мг/г)·(л/мг)^{1/n}. Высокое значение показателя n указывает на благоприятный характер сорбции. Модели Тёмкина и Дубинина–Радушкевича описали данные менее точно ($R^2 = 0,9423$ и $0,4507$ соответственно), однако были

использованы для оценки энергии сорбционного взаимодействия.

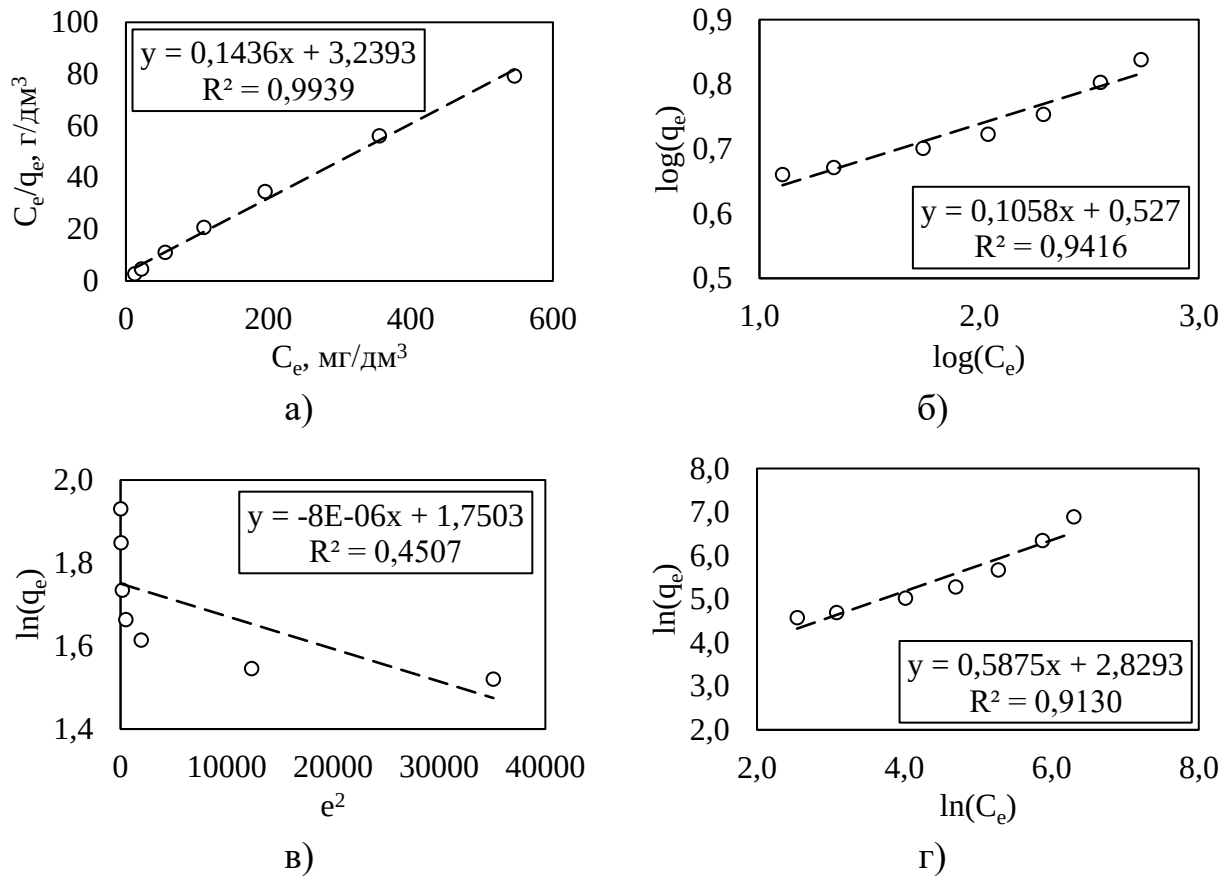


Рисунок 32 - Линеаризованные изотермы сорбции лития: а) Ленгмюра; б) Фрейндлиха; в) Дубинина-Радушкевича; г) Тёмкина

Результаты линейной обработки изотермы сорбции лития были сведены в таблицу 52.

Таблица 52 – Результаты линейной обработки изотермы сорбции лития

Параметр	Модель изотермы/Значение параметров			
	Ленгмюра	Фрейндлиха	Дубинина-Радушкевича	Тёмкина
R^2	0,9939	0,9416	0,4507	0,9130
q_m , мг/г	6,964			
K_L , л/мг	0,044			
n		9,452		
K_F , (мг/г)·(л/мг) ^{1/n}		3,365		
K_{DR} , моль ² /Дж ²			$8,0 \cdot 10^{-6}$	
q_s , мг/г			5,756	
E , кДж/моль			0,250	
B , мг/г				0,588
A , л/мг				123,449
b , кДж/моль				4,217

Далее была проведена обработка экспериментальных данных с использованием метода нелинейной регрессии. На рисунке 33 представлены экспериментальные данные в сравнении с расчетными кривыми различных моделей, полученными после оптимизации параметров методом наименьших квадратов.

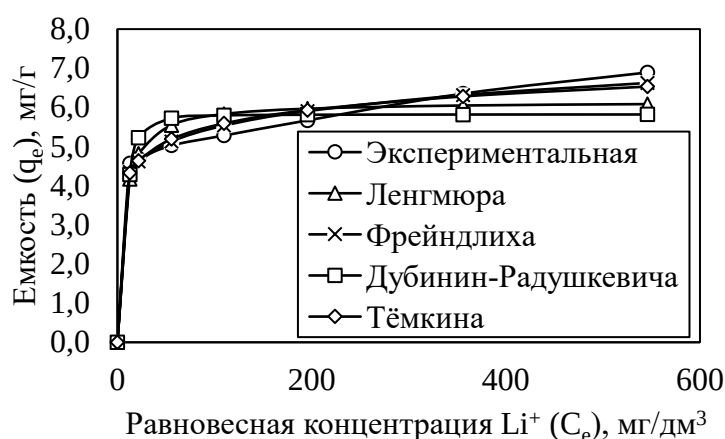


Рисунок 33 – Изотерма сорбции лития сорбентом Al-Li-СДГ моделей: Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радускевича и Тёмкина после нелинейного регрессионного анализа в сравнении с экспериментальной кривой

По результатам нелинейной регрессии (таблица 53) наилучшее описание экспериментальных данных обеспечивает модель Фрейндлиха, которая характеризуется наименьшими значениями критериев ($AIC_c = -16,05$; $BIC = -19,16$) и минимальной ошибкой аппроксимации ($SSE = 0,260$). Параметры модели составили: $K_F = 3,269 \text{ (мг/г)} \cdot (\text{л/мг})^{1/n}$, $n = 8,925$. Значение $n \gg 1$ подтверждает высокую благоприятность процесса сорбции. Модель Ленгмюра, несмотря на высокий R^2 в линейном анализе, показала существенно худшие результаты при нелинейной аппроксимации ($SSE = 1,585$, $AIC_c = -3,40$), а расчетная емкость $q_m = 6,152 \text{ мг/г}$ оказалась ниже экспериментально достигнутого значения, что указывает на неприменимость данной модели для описания механизма сорбции в исследованной системе. Модели Тёмкина ($SSE = 0,389$, $b = 4,217 \text{ кДж/моль}$) и Дубинина-Радускевича ($SSE = 2,574$, $E = 0,239 \text{ кДж/моль}$) подтвердили физическую природу сорбционного взаимодействия ($E < 8 \text{ кДж/моль}$).

Таблица 53 - Результаты обработки изотермы сорбции лития нелинейным регрессионным анализом

Параметр	Модель изотермы/Значение параметров			
	Ленгмюра	Фрейндлиха	Дубинина-Радushкевича	Тёмкина
AICc	-3,397	-16,050	-0,003	-13,224
BIC	-6,505	-19,158	-3,112	-16,332
SSE	1,585	0,260	2,574	0,389
q _m , мг/г	6,152			
K _L , л/мг	0,165			
n		8,925		
K _F , (мг/г)·(л/мг) ^{1/n}		3,269		
K _{DR} , моль ² /Дж ²			8,73·10 ⁻⁶	
q _s , мг/г			5,820	
E, кДж/моль			0,239	
B, мг/г				0,587
A, л/мг				123,492
b, кДж/моль				4,217

Таким образом, комплексный анализ показал, что изотерма сорбции лития наиболее точно описывается уравнением Фрейндлиха, что свидетельствует о сорбции на гетерогенной поверхности с высоким сродством к сорбату.

4.3.4 Ресурсные испытания литийселективного сорбента

Для оценки стабильности емкостных свойств синтезированного сорбента были проведены ресурсные испытания, которые заключались в осуществлении ста непрерывных циклов сорбции-десорбции. Для ресурсных испытаний в качестве оптимальной была выбрана удельная нагрузка 2 КО/ч (60 см³/ч) на сорбции и десорбции. Каждый цикл сорбции длился 18 часов, каждый цикл десорбции 4 часа. На каждом 5-м цикле отбирали элюат и анализировали методом АЭС-ИСП на содержание лития и основных элементов.

Ресурсные испытания на протяжении ста циклов сорбции и десорбции показали, что ожидаемое снижение емкости за 1 цикл оценивается в 0,0018 мг/г (рисунок 34).



Рисунок 34 - Изменение емкости сорбента в зависимости от количества циклов сорбции и десорбции лития

Для наработки элюата было синтезировано 100 см³ Al-Li-СДГ по примеру 5 из п. 4.2. Сорбцию проводили при удельной скорости потока 2 КО/ч в течение 16 часов. Отмывку сорбента и десорбцию лития проводили на протяжении 4 часов. Промывка длилась первые два часа при удельной скорости потока 1 КО/ч, а затем проводилась десорбция лития в течение 2 последующих часов при удельной скорости потока 3 КО/ч. Таким образом было проведено 13 циклов сорбции-десорбции и наработано 7,8 дм³ литиевого элюата. Результаты АЭС-ИСП анализа промывных вод и элюата представлены в таблице 54.

Таблица 54 – Результаты АЭС-ИСП анализа рассола, промывных вод и элюата

Элемент	Содержание, г/дм ³		
	Исходный рассол	Промывные воды (2 КО)	Элюат (6 КО)
Li ⁺	0,24	0,73	0,41
Na ⁺	30,59	15,25	0,02
K ⁺	12,8	6,36	0,01
Ca ²⁺	64,93	31,99	0,16
Mg ²⁺	10,86	5,34	0,03
B	0,22	0,16	0,10
Ключевые технологические соотношения			
Mg ²⁺ /Li ⁺	45,2	7,36	0,07
Ca ²⁺ /Li ⁺	270,5	44,07	0,39
(Ca ²⁺ + Mg ²⁺)/Li ⁺	315,8	51,44	0,47

Анализ литиевого элюата показал, что соотношение (Ca²⁺ + Mg²⁺)/Li⁺ удалось

снизить в 682 раза по сравнению с исходным рассолом. Высокая избирательность Al-Li-СДГ сорбента к ионам лития в присутствии избытка конкурирующих катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) может быть объяснена особенностями дегидратации ионов в высокоминерализованной среде. Ионы Mg^{2+} , несмотря на меньшие размеры относительно ионов лития (Mg^{2+} : 0,72 Å, Li^+ : 0,76 Å [153]), обладают высокой энергией гидратации (Mg^{2+} : -1898 кДж/моль, Li^+ : -506 кДж/моль [154]), что препятствует удалению их гидратных оболочек и внедрению в структуру сорбента. При этом для ионов Li^+ дегидратация энергетически более выгодна в условиях высокой ионной силы рассола. Одновалентные ионы Na^+ и K^+ , хотя и дегидратируются легче (энергия гидратации -391 и -308 кДж/моль, соответственно [154]), не способны занимать позиции Li^+ в слоевом пространстве Al-Li-СДГ из-за высокого различия размеров ионных радиусов (Na^+ : 1,02 Å, K^+ : 1,38 Å против 0,76 Å у Li^+ [153]). Таким образом, комбинация термодинамических (энергия гидратации) и структурных (размер иона) факторов обеспечивает избирательность сорбента исключительно к ионам Li^+ .

Исходя из анализа литиевого элюата была проведена оценка избирательности Al-Li-СДГ сорбента, которая заключалась в расчете коэффициентов разделения по формуле (22). Результаты расчета коэффициентов разделения представлены в таблице 55.

Таблица 55 – Результат расчета коэффициентов разделения (элюат-рассол)

Коэффициенты разделения					
$D_{\text{Li,Li}}$	$D_{\text{Li,Na}}$	$D_{\text{Li,K}}$	$D_{\text{Li,Ca}}$	$D_{\text{Li,Mg}}$	$D_{\text{Li,B}}$
1,0	2508,4	2099,2	665,5	593,7	2,3

Как следует из данных таблицы 55, синтезированный сорбент Al-Li-СДГ демонстрирует исключительно высокую избирательность по отношению к ионам лития в присутствии конкурирующих катионов: коэффициенты разделения $D_{\text{Li,Na}}$ и $D_{\text{Li,K}}$ превышают 2000, а $D_{\text{Li,Ca}}$ и $D_{\text{Li,Mg}}$ составляют 665 и 594 соответственно. Относительно низкий коэффициент разделения $D_{\text{Li,B}} = 2,3$ объясняется особенностями химии бора в щелочной среде и двойственной природой сорбента. В условиях нейтрального pH элюата бор присутствует частично в виде анионных

форм - тетрагидроксид-ионов $[B(OH)_4]^-$ и метаборат-ионов BO_2^- . Поскольку слоистые двойные гидроксиды, к классу которых относится Al-Li-СДГ, обладают не только катион-интеркаляционными, но и анионообменными свойствами, борат-анионы способны сорбироваться в межслоевом пространстве в качестве противоионов, компенсирующих положительный заряд слоев $[Al_2Li(OH)_6]^+$. Таким образом, бор и литий сорбируются одновременно, но по разным механизмам: литий - путем интеркаляции в катионные позиции, бор – предположительно путем анионообмена.

Для получения кондиционного карбоната лития необходимо удаление ионов кальция и магния из литиевого элюата, поэтому дальнейшие исследования были направлены на подбор наиболее эффективного сорбента для сорбции этих катионов.

В течение ресурсных испытаний при удельной скорости 2 КО/ч был наработан литиевый элюат, который был разделен на 2 фракции: промывные воды и литиевый элюат. Первые два колоночных объема элюата содержат большое количество солей щелочных и щелочноземельных металлов, поэтому данный раствор целесообразно возвращать на сорбцию вместе с исходным рассолом. Шесть последующих колоночных объемов с относительно высоким содержанием лития были собраны для последующей переработки с целью получения карбоната лития. Рабочая емкость сорбента, характеризующая количество лития, которое может быть получено в виде элюата с 1 dm^3 сорбента, составила 2,44 г/ dm^3 .

4.4 Сорбция кальция и магния из модельного рассола

Сорбцию кальция и магния из модельного рассола проводили с целью выбора наиболее эффективной катионообменной смолы из доступных коммерческих катионитов для удаления кальция и магния из литиевого элюата. В качестве объекта исследования использовали модельный раствор, который был приготовлен растворением солей хлоридов кальция, магния, натрия, лития и борной кислоты. АЭС-ИСП анализ модельного раствора представлен в таблице 56.

Таблица 56 - Состав модельного раствора, использованного для исследования сорбции кальция и магния

Содержание, мг/дм ³					
Ca	Mg	Na	Li	K	B
5361	3824	1024	9450	907	1420

Для сорбции кальция и магния были выбраны хелатные катиониты Diaion CR11 (иминодиацетатный) и Purolite S950 (аминофосфоновый), представленные в таблице 18. Оценка эффективности сорбентов проводилась на основании сравнений значений емкости (COE) и коэффициентов разделения кальция и магния, рассчитанных по формуле (22). Методика проведения сорбции описана в п.2.6. Условия проведения сорбции кальция и магния в статических условиях представлены в таблице 57.

Таблица 57 – Условия проведения сорбции кальция и магния в статических условиях

№	Сорбент	Объем раствора, см ³	Объем сорбента, см ³	Масса сорбента, г	Равновесная концентрация, мг/дм ³		
					Li	Ca	Mg
1	Diaion CR11	10	2	0,490	9257	3412	2874
2	Purolite S950	10	2	0,637	9096	3085	1788

Результаты сорбции (таблица 58) показали, что наибольшей обменной емкостью обладает аминофосфоновый катионит Purolite S950, емкость которого составила 0,70 моль/ дм³, а рассчитанные коэффициенты разделения показали, что Purolite S950 более селективно удаляет магний, а CR11 – кальций.

Таблица 58 - Результаты определения статической обменной емкости катионитов по кальцию и магнию

№	Сорбент	COE, г/дм ³			COE, моль/дм ³			$D_{Ca,Li}$	$D_{Mg,Li}$
		Ca	Mg	17,81	12,17	Mg	Итого		
1	Diaion CR11	9,75	4,75	0,14	0,24	0,20	0,44	17,81	12,17
2	Purolite S950	11,38	10,18	0,25	0,28	0,42	0,70	11,32	14,20

Таким образом, для удаления кальция и магния из хлоридных литийсодержащих растворов рекомендуется использовать Purolite S950.

4.5 Сорбция бора из модельного раствора

Наличие бора снижает качество готового продукта (карбоната лития), поэтому были проведены эксперименты, направленные на его удаление, с использованием слабоосновных анионитов. В качестве анионитов были выбраны сорбенты, которые содержат гидроксильные группировки, с которыми ионы бора способны образовывать гидрокомплексы: АН-31 и Diaion CRB05.

Сорбцию проводили в статических условиях с использованием модельного раствора (таблица 56). Целью эксперимента было подтверждение возможности удаления ионов бора из раствора и определение статической обменной емкости вышеупомянутых сорбентов.

В колбы объемом 100 см³ добавляли по 3 см³ образца сорбента и 50 см³ модельного раствора с концентрацией ионов бора 1,4 г/дм³. Перемешивание осуществляли с использованием орбитального шейкера в течение 24 часов. Растворы до и после насыщения анализировали на содержание ионов бора методом АЭС-ИСП, а статическую обменную емкость (СОЕ) рассчитывали по формуле (21). Результаты сорбции бора представлены в таблице 59.

Таблица 59 – Результаты сорбции бора в статических условиях

№	Сорбент	Объем раствора, см ³	Объем сорбента, см ³	Масса сорбента, г	Концентрация, мг/дм ³		СОЕ (В)	
							г/дм ³	моль/дм ³
					В	Li		
1	-	-	-	-	1420	9450	-	-
2	Diaion CRB05	50	3	1,12	870	9380	9,17	0,83
3	АН31	50	3	1,02	1057	9410	6,05	0,55

Согласно результатам проведенного эксперимента, оба сорбента способны селективно удалять ионы бора из литийсодержащего раствора. Статическая обменная емкость анионита CRB05 с N-метилглюкаминовыми функциональными группами составила 0,8 моль/дм³ и практически на 30 % выше отечественного сорбента АН-31, однако стоимость сорбента АН-31 существенно ниже, поэтому наряду с CRB05 данный сорбент также может быть рекомендован для удаления ионов бора из литийсодержащих элюатов и концентратов.

4.6 Концентрирование элюата и очистка литиевого концентрата

Для более глубокого удаления из элюата ионов кальция, магния и бора требуется предварительная концентрация литиевого элюата. Однако при высоких концентрация ионов кальция и магния в полученном концентрате сорбционная очистка может быть неэффективна, в частности, когда суммарная концентрация ионов кальция и магния в очищаемом концентрате превышает емкость катионита.

Наиболее очевидным способом концентрирования является упаривание с возможностью получения дистиллята, который может быть повторно использован для десорбции лития, однако недостатками данного способа являются высокие энергозатраты и низкая производительность. Альтернативным способом концентрирования является обратноосмотическое концентрирование, однако степень концентрирования при этом ограничена осмотическим давлением получаемого концентрата, а точнее, возможностью мембран выдерживать данное осмотическое давление. Осмотическое давление раствора электролита может быть рассчитано по закону Вант-Гоффа [155]:

$$\pi = iCRT, \quad (54)$$

где i – изотонический коэффициент; C – молярная концентрация растворенного вещества, моль/дм³; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Современные промышленные мембраны обратного осмоса способны выдерживать рабочее давление до 120 бар, например DuPont™ XUS180808 (DuPont de Nemours, Inc., США), а также существуют дисковые трубные мембраны обратного осмоса SP-DTRO5-8042-H и SP-DTRO6-8042-H (RisingSun Membrane Technology Co., Ltd, Китай), работающие под давлением 120 и 160 бар, соответственно.

По результатам расчетов осмотического давления элюата была построена зависимость осмотического давления от концентрации лития в потенциальном концентрате (рисунок 35).

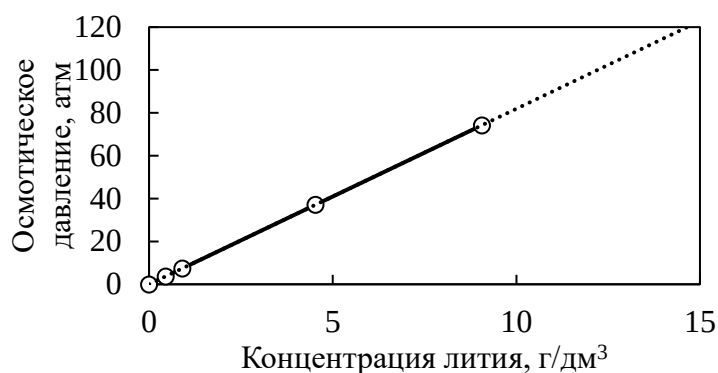


Рисунок 35 – Зависимость осмотического давления в сконцентрированном элюате от концентрации лития

Расчеты показывают, что литиевый элюат может быть сконцентрирован методом обратного осмоса до концентрации лития на уровне 6 г/дм³ с использованием мембран обратного осмоса под рабочим давлением 60 бар и до концентрации лития на уровне 10 г/дм³ с использованием мембран, работающих под давлением 120 бар.

В лабораторных условиях ввиду небольшого объема литиевого элюата, он был сконцентрирован путем упаривания до концентрации лития 9 г/дм³. Таким образом, из 7,8 дм³ элюата было получено 350 см³ литиевого концентрата, анализ которого представлен в таблице 60.

Таблица 60 – Результаты ионообменной очистки литиевого концентрата

Элемент	Концентрация, мг/дм³	
	До очистки	После очистки
Li	9062	2138
Na	166	7626
K	116	26
Ca	3515	30
Mg	743	15
B	1470	13

Для удаления кальция и магния использовали колонку ИОК ВЗОР 40/32/250, наполненную 180 см³ ионита Purolite S950 в Na-форме, для удаления бора - колонку ИОК ВЗОР 30/24/220, наполненную 85 см³ ионита Diaion CRB05 в OH-форме.

Литиевый концентрат пропускали через последовательно соединенные колонны с Purolite S950 и Diaion CRB05 нисходящим потоком при скорости потока

50 см³/ч, а получаемый рафинат анализировали методом АЭС-ИСП на содержание основных элементов. Результаты очистки представлены в таблице 60.

В результате очистки удалось существенно снизить концентрацию примесных ионов, однако в ходе этого процесса ионы лития были поглощены сорбентом, поскольку насыщение катионита не было полным. При работе в каскадном режиме предполагается вытеснение ионов лития ионами кальция и магния, поэтому при полном насыщении сорбента ионами кальция и магния существенных потерь лития с десорбатом не ожидается.

Так как концентрация ионов натрия в концентрате (7,6 г/дм³) после ионообменной очистки превышает концентрацию ионов лития (2,1 г/дм³), проводили дополнительную очистку путем концентрирования элюата.

Поскольку растворимость хлорида натрия в воде меньше, чем растворимость хлорида лития при той же температуре, дальнейшее концентрирование приводит к осаждению первого.

Дальнейшее концентрирование очищенного сорбцией первичного концентрата происходило путем упаривания с периодическим отбором пробы и измерением объема. В результате упаривания удалось получить 5 см³ литиевого концентрата с концентрацией лития около 79,9 г/дм³ и остаточной концентрацией натрия 0,4 г/дм³. При концентрировании ионы натрия были удалены на 99,8 %.

На рисунке 36 представлена зависимость концентрации ионов натрия и хлорид-ионов от концентрации ионов лития в концентрате при упаривании.

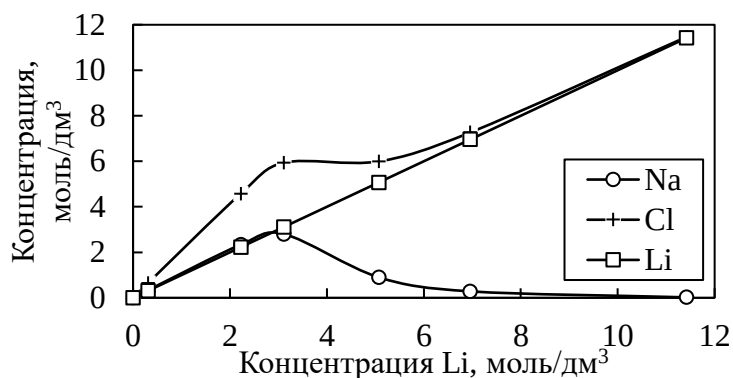


Рисунок 36 – Изменение мольной концентрации ионов Li⁺, Na⁺ и Cl⁻ при концентрировании литиевого концентрата

Полученная зависимость показывает, что осаждение хлорида натрия происходит при достижении концентрации хлорид-ионов в растворе около 6 моль/дм³, а после практически полного осаждения хлорида натрия концентрация хлорид-ионов продолжает увеличиваться вместе с концентрацией ионов лития.

Полученный осадок NaCl был высушен, растворен в воде и проанализирован методом АЭС-ИСП. Результаты анализа представлены в таблице 61.

Таблица 61 – Содержание основных элементов в хлориде натрия, полученном при упаривании литиевого элюата

Содержание, %					
Li	B	Na	Mg	K	Ca
0,69	0,01	35,92	Не обн.	0,02	0,04

Содержание лития в хлориде натрия составляет 0,7 %, однако из-за относительно большого его выхода (0,7 г на 1 см³ упаренного концентрата) потери лития с хлоридом натрия оцениваются в 6,2 %.

В результате упаривания и очистки удалось получить 5 см³ литиевого концентрата, из которого далее был осажден карбонат лития.

В таблице 62 представлен АЭС-ИСП анализ литиевого концентрата до и после упаривания.

Таблица 62 – Содержание основных элементов в литиевом концентрате до и после упаривания

Элемент	Концентрация, мг/дм ³	
	До упаривания	После упаривания
Li	2138	79890
Na	7626	435
K	26	810
Ca	30	90
Mg	15	39
B	13	447

4.7 Осаждение карбоната лития

Для осаждения карбоната лития из литиевого концентрата использовали раствор карбоната натрия. Высокие концентрации LiCl и Na₂CO₃ в реакции (8) осаждения карбоната лития способствуют соосаждению хлорида натрия из-за

превышения его растворимости, поэтому для осаждения карбоната лития был использован раствор с концентрацией карбоната натрия 2 моль/дм³. К 5 см³ нагретого до 90 °С раствора литиевого концентрата с концентрацией лития 79,9 г/дм³ было добавлено 15 см³ нагретого до 90 °С 2 М раствора карбоната натрия. Стехиометрический избыток карбоната натрия составил 5 %. Спустя 5 минут постоянного перемешивания при температуре 90 °С маточный раствор был отделен от осадка вакуум-фильтрацией на воронке Бюхнера. Полученный осадок был промыт 5 см³ горячей (90 °С) воды, а затем высушен при температуре 150 °С.

В результате эксперимента было получено 1,96 г карбоната лития с содержанием основного вещества 99,56 %. Результаты химического анализа карбоната лития представлены в таблице 63.

Таблица 63 - Результаты химического анализа карбоната лития, полученного из рассола

Элемент	Содержание, %	Метод анализа
Li ₂ CO ₃	99,560	Ацидиметрия
Ti	Не обн.	АЭС-ИСП
Ca	0,031	АЭС-ИСП
Mn	Не обн.	АЭС-ИСП
Cu	Не обн.	АЭС-ИСП
Fe	0,001	АЭС-ИСП
Ni	Не обн.	АЭС-ИСП
Al	0,004	АЭС-ИСП
Mg	0,006	АЭС-ИСП
Na	0,178	АЭС-ИСП
P	Не обн.	АЭС-ИСП
K	Не обн.	АЭС-ИСП
Co	Не обн.	АЭС-ИСП
B	0,016	АЭС-ИСП
S	Не обн.	АЭС-ИСП
Cl	0,021	Аргентометрия
H ₂ O	0,180	Гравиметрия

Извлечение лития из концентрата в карбонат лития составило 93,2 %. Объем маточного раствора составил 14,3 см³. Потери лития с маточным раствором составили 4,2 %, с промывкой карбоната лития – 2,6 %. Результаты АЭС-ИСП анализа маточного и промывного растворов представлены в таблице 64.

Таблица 64 – АЭС-ИСП анализ маточного раствора осаждения карбоната лития

Анализируемый раствор	Концентрация, мг/дм ³					
	Li	B	Na	Mg	K	Ca
Маточный раствор	1170	118	73326	17	238,6	10
Промывной раствор	2073	80	48050	5	148	33

Маточный и промывной растворы после нейтрализации соляной кислотой могут быть использованы для приготовления регенерирующего раствора для перевода катионита Purolite S950 в Na-форму.

4.8 Выводы по главе 4

1. В ходе исследований сорбции лития из подземного минерализованного рассола была доказана возможность извлечения литий с использованием литийселективного сорбента на основе слоистого двойного гидроксида алюминия-лития. Литийселективный сорбент был синтезирован с использованием органического связующего – карбоксиметилцеллюлозы. Изучены свойства сорбента, его емкость по литию и кинетика сорбции лития в динамических условиях при различной удельной скорости потока. Показано, что сорбент обладает полной динамической обменной емкостью по литию на уровне 3,9 г/дм³ и временем полунасыщения – 3 минуты. Проведенные эксперименты показали, что использование данного сорбента позволяет извлекать литий с достаточно высоким показателем извлечения (до 95 %) для исследуемого рассола с концентрацией лития на уровне 240 мг/дм³ и общим солесодержанием 320 г/дм³.

2. Кинетический анализ с применением нелинейного регрессионного анализа показал, что модель Еловича описывает экспериментальные данные лучше других, что указывает на хемосорбционный механизм на гетерогенной поверхности с экспоненциальным замедлением скорости по мере заполнения активных центров.

3. Обработка изотермы сорбции показала, что при линейной аппроксимации наилучшее соответствие дает модель, однако нелинейный регрессионный анализ с использованием информационных критериев выявил превосходство модели Фрейндлиха, что указывает на благоприятную сорбцию на энергетически

неоднородной поверхности.

4. Ресурсные испытания, включающие 100 циклов сорбции–десорбции, показали высокую стабильность сорбента: снижение емкости составляет всего 0,0018 мг/г за цикл.

5. В результате экспериментов по сорбции кальция и магния из модельного литийсодержащего раствора в статических условиях определена емкость сорбентов Diaion CR11 и Purolite S950. Установлено, что наибольшей емкостью обладает хелатирующий катионит с аминофосфоновыми функциональными группами Purolite S950, суммарная емкость которого по кальцию и магнию составила 0,7 моль/дм³. Емкость хелатного катионита Diaion CR11 с иминодиацетатными группами составила 0,44 моль/дм³. Рассчитанные коэффициенты разделения показали, что Purolite S950 более селективно удаляет магний, а CR11 – кальций. Таким образом, для удаления кальция и магния из хлоридных литийсодержащих растворов рекомендуется использовать Purolite S950.

6. Изучен процесс сорбции бора из модельного литийсодержащего раствора на слабоосновные аниониты АН31 и Diaion CRB05. Определена емкость сорбентов, показано, что наибольшей емкостью обладает анионит с N-метилглюкаминовыми функциональными группами, статическая обменная емкость которого составила 0,83 моль/дм³ по сравнению с анионитом АН31, емкость которого составила 0,55 моль/дм³.

7. В результате многократных циклов сорбции и десорбции лития из рассола Кембрийского водоносного горизонта на синтезированный литий-селективный сорбент было наработано 7,8 дм³ литиевого элюата. После ионообменной очистки литиевого элюата на катионите Purolite S950 и анионите Diaion CRB05, а также последующего концентрирования и осаждения карбоната лития удалось получить продукт с содержанием основного вещества 99,56 %.

Глава 5 Разработка принципиальных технологических схем получения карбоната лития из первичного и вторичного сырья

5.1 Принципиальная технологическая схема получения карбоната лития из рассола

По результатам выполненных экспериментальных работ была предложена принципиальная технологическая схема процесса получения карбоната лития из рассола, представленная в приложение А, и включающая следующие стадии:

- механическая фильтрация исходного литийсодержащего рассола;
- сорбция лития из рассола;
- концентрирование литиевого элюата;
- ионообменная очистка сконцентрированного элюата;
- выпаривание очищенного концентрата;
- осаждение карбоната лития;
- отмывка карбоната лития;
- сушка карбоната лития.

В основу технического задания на проектирование опытно-промышленной установки получения карбоната лития из рассола положены данные, полученные при лабораторной апробации технологии. На этапе подготовки задания на проектирование был проведен расчет материального баланса опытно-промышленной установки.

Материальный баланс (приложение Б) технологии получения технического карбоната лития из рассола составлен исходя из следующих исходных данных: – производительность установки – $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ (по рассолу); число рабочих дней в году – 330; количество рабочих часов в день – 24 (2 смены по 12 ч); концентрация лития в исходном рассоле – $0,24 \text{ г/дм}^3$. Годовая производительность опытно-промышленной установки по карбонату лития составила 951 т/год.

Аппаратурно-технологическая схема опытно-промышленной установки получения карбоната лития из рассола (приложение В) с перечнем и характеристиками основного оборудования (приложение Г) разработана на основе

принципиальной технологической схемы (приложение А).

5.2 Принципиальная технологическая схема получения карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов

По результатам выполненных экспериментальных работ была предложена принципиальная технологическая схема процесса получения карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов. Разработанная технологическая схема представлена в приложении Д и включает следующие стадии:

- водное выщелачивание «черной массы»;
- концентрирование раствора выщелачивания;
- ионообменная очистка сконцентрированного раствора;
- выпаривание очищенного концентрата;
- нейтрализация промывных вод;
- осаждение карбоната лития;
- переосаждение карбоната лития (карбонизация, декарбонизация);
- отмывка карбоната лития;
- сушка карбоната лития.

В основу технического задания на проектирование опытно-промышленной установки получения карбоната лития из «черной массы» ЛИА положены данные, полученные при лабораторной апробации технологии. На этапе подготовки задания на проектирование был проведен расчет материального баланса опытно-промышленной установки.

Материальный баланс технологии получения технического карбоната лития из «черной массы» ЛИА (приложении Е) составлен исходя из следующих исходных данных: производительность установки – 1 т/ч (по «черной массе»); число рабочих дней в году – 330; количество рабочих часов в день – 24 (2 смены по 12 ч); концентрация лития в исходном сырье – 3,15 %.

Аппаратурно-технологическая схема опытно-промышленной установки получения карбоната лития из «черной массы» ЛИА (приложение Ж) с перечнем и характеристиками основного оборудования (приложение И) разработана на основе

принципиальной технологической схемы (приложение Д).

5.3 Выбор и коррозионные испытания материалов опытно-промышленной установки

В процессе получения карбоната лития конструкционные материалы контактируют со следующими средами:

- хлоридный рассол с общей минерализацией 321 г/дм³, температура ~ 25 °С;
- литиевый элюат – водный раствор LiCl – 0,25 масс. %, температура ~ 25 °С;
- десорбат Ca, Mg, В – солянокислый раствор, температура ~ 25 °С;
- регенерат Ca, Mg, В – щелочной раствор, температура ~ 25 °С;
- концентрат литиевый – LiCl – 6,0 масс. %, температура ~ 25 °С;
- концентрат литиевый – LiCl – 40 масс. %, температура ~ 50 °С (кипение под вакуумом);
- Li₂CO₃, водный раствор – концентрация 8-10 г/дм³, температура ~ 90 °С.

Для сред с умеренной температурой ~25 °С (рассол, литиевый элюат, десорбат, регенерат, концентрат LiCl (6 масс. %) в качестве конструкционного материала был выбран полипропилен (ПП). Данный выбор основан на его общеизвестной и документально подтвержденной высокой химической стойкости к широкому спектру кислот, щелочей и солевых растворов, особенно при комнатных температурах, что характерно для указанных сред [156]. Полипропилен широко применяется в химической аппаратуре именно для подобных условий благодаря сочетанию коррозионной стойкости, доступности и технологичности. Учитывая эту устоявшуюся практику применения ПП и его предсказуемое поведение в средах при 25 °С, непосредственные коррозионные испытания самого полипропилена в рамках данного исследования не проводили. Основное внимание было сосредоточено на оценке коррозионной стойкости металлических сплавов для эксплуатации в высокотемпературных и/или более агрессивных средах: в концентрированном растворе LiCl (40 масс. %) при 50 °С (кипение под вакуумом) и растворе карбоната лития (Li₂CO₃) при 90 °С, где применение полимерных материалов ограничено или невозможно из-за температурного режима и

требований к механическим свойствам.

В настоящей работе использовали четыре сплава нержавеющей стали: SAFTM 2507, AISI 304, AISI 316 и 12X18H10T и титан марки BT1-0. В таблице 65 представлен номинальный химический состав исследуемых материалов.

Таблица 65 - Химический состав испытываемых материалов [157-159]

Элемент	Содержание, масс. %				BT1-0
	SAF 2507	AISI 304	AISI 316	12X18H10T	
Cr	24,0-26,0	17,5-20,0	16,0-18,0	17,0-19,0	-
Ni	6,0-8,0	8,0-11,0	10,0-14,0	9,0-11,0	-
Mo	3,0-4,0	-	2,0-3,0	-	-
N	0,24-0,35	≤0,1	≤0,1	-	≤0,04
Mn	≤0,2	≤2,0	≤2,0	≤2,0	-
Si	≤0,1	≤1,0	≤0,75	≤0,8	≤0,1
P	≤0,035	≤0,045	≤0,045	≤0,035	-
C	≤0,03	≤0,08	≤0,08	≤0,12	≤0,07
S	≤0,015	≤0,03	≤0,03	≤0,02	-
Ti	-	-	-	0,5-0,8	Остальное
Cu	-	-	-	≤0,3	-
O					≤0,2
H					≤0,01
Fe	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное	≤0,25

Перед испытаниями поверхность образца промывали водой, спиртом, сушили на воздухе при температуре 105 °С, взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0001 г и определяли площадь поверхности микрометром с точностью до 0,1 мм. Продолжительность коррозионных испытаний составила 100 часов. Условия проведения коррозионных испытаний представлены в таблице 66.

Таблица 66 – Условия проведения коррозионных испытаний

№	Испытуемый материал	Рабочий раствор	Температура раствора, °С	Масса (m ₀), г	Плотность образца, ρ, г/см ³	Площадь поверхности S, мм ²
1	SAF 2507	LiCl, раствор	50	35,4330	7,81	3857,8
2	AISI 304			35,3051	7,74	3081,2
3	AISI 316			20,7677	7,88	3284,8
4	SAF 2507	Li ₂ CO ₃ , раствор	90	44,9938	7,81	4543,1
5	BT1-0			19,8928	4,51	5167,6
6	AISI 316			33,0181	7,88	4695,7
7	AISI 304			39,6633	7,74	3575,4
8	12X18H10T			32,1202	7,93	3403,2

Скорость коррозии рассчитывали по уравнению ((55) [160]:

$$r_{corr} = \frac{8760 \cdot \Delta m}{\tau \cdot \rho \cdot S}, \quad (55)$$

где r_{corr} – скорость коррозии в мм/год; 8760 – количество часов в году; Δm – изменение массы пластины, в мг; τ – общее время выдержки пластин в растворе, час; ρ – плотность материала, в мг/мм³ (аналогично г/см³); S – площадь поверхности пластин в мм².

Оценку коррозионной стойкости образцов стали проводили согласно ГОСТ 9.908-85 [160] по десятибалльной шкале в зависимости от скорости коррозии (таблица 67).

Таблица 67 - Таблица оценки группы коррозионной стойкости металлов согласно [160]

Группа стойкости	Скорость коррозии металла, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	<0,001	1
Весьма стойкие	0,001-0,005	2
	0,005-0,01	3
Стойкие	0,01-0,05	4
	0,05-0,1	5
Понижено стойкие	0,1-0,5	6
	0,5-1,0	7
Малостойкие	1,0-5,0	8
	5,0-10,0	9
Нестойкие	>10,0	10

Раствор LiCl получали путем растворения Li₂CO₃ квалификации «ч» [147] в концентрированной соляной кислоте до нейтрального показателя pH. Полученный раствор был отфильтрован и упарен до целевой концентрации по литию 80 г/дм³. Раствор Li₂CO₃ готовили путем растворения навески карбоната лития квалификации «ч» [147] в воде при температуре 80 °С с последующей фильтрацией. Химический состав полученных растворов представлен в таблица 68.

Таблица 68 - Результаты АЭС-ИСП анализа растворов LiCl и Li₂CO₃

Анализируемый раствор	Содержание, мг/дм ³						
	Ca	Mg	Li	Na	K	Fe	B
Раствор LiCl	60,5	8,6	78760	132	3,4	0,5	21
Раствор Li ₂ CO ₃	2,1	0,3	2489	4,35	<0,1	2,1	0,75

Исследуемые образцы материалов помещали в пробирки объемом 50 см³ и заполняли пробирки соответствующим коррозионным раствором согласно таблице 68. Затем пробирки с рассолом и образцами нержавеющей стали герметично закрывали и погружали в водяную баню Buchi В-491. Процесс коррозионного испытания вели в течение 100 часов (τ), периодически подливая теплую воду в водяную баню по мере испарения.

После завершения коррозионных испытаний образцы металлических заготовок промывали дистиллированной водой для удаления остатков рабочих растворов, с их поверхности механически удаляли продукты коррозии (рыхлую ржавчину), обезжиривали, а затем сушили в термостате при температуре 105 °С до постоянной массы. Полностью высушенные образцы взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. На основании полученных данных для каждого испытанного материала была рассчитана скорость коррозии по уравнению (55). Результаты оценки коррозионной устойчивости исследуемых материалов для растворов LiCl и Li₂CO₃ представлены в таблице 69.

Таблица 69 - Результаты оценки коррозионной устойчивости исследуемых материалов для раствора LiCl и Li₂CO₃

№	Испытуемый материал	Рабочий раствор	Δm , мг	Скорость коррозии (Γ_{corr}), мм/год	Балл	Группа стойкости
1	SAF 2507	LiCl	0,20	0,0006	1	Совершенно стойкие
2	AISI 304		2,70	0,010	4	Стойкие
3	AISI 316		0,70	0,002	2	Весьма стойкие
4	SAF 2507	Li ₂ CO ₃	2,10	0,0052	3	Весьма стойкие
5	BT1-0		3,00	0,011	4	Стойкие
6	AISI 316		2,80	0,007	3	Весьма стойкие
7	AISI 304		2,40	0,008	3	Весьма стойкие
8	12X18H10T		2,60	0,008	3	Весьма стойкие

Как показали результаты испытаний, для наиболее агрессивной среды – горячего концентрированного раствора LiCl при вакуумном выпаривании – дуплексная сталь SAF 2507 является наилучшим вариантом по стойкости, а AISI 316 – отличной экономичной альтернативой. Для стадий с горячим раствором карбоната лития AISI 316 показал наилучший результат, а ряд других аустенитных нержавеющей сталей (AISI 304, 12X18H10T, SAF 2507) также демонстрируют

высокую и достаточную стойкость. Применение титана BT1-0 в среде раствора карбоната натрия не показало преимуществ перед нержавеющей сталью.

Наблюдаемое превышение скорости коррозии стали AISI 316 в растворе Li_2CO_3 по сравнению с раствором LiCl (таблица 69) может быть обусловлено различиями в механизмах коррозионного разрушения, а также ограничениями гравиметрического метода оценки скорости коррозии. Согласно современным представлениям, в хлоридсодержащих растворах аустенитные нержавеющие стали подвергаются преимущественно локализованной (питтинговой) коррозии, инициируемой нарушением пассивной пленки под действием Cl^- -ионов [161-163]. При этом большая часть поверхности сохраняет пассивное состояние, вследствие чего суммарная потеря массы может оставаться относительно небольшой, несмотря на развитие локальных дефектов. Следовательно, более высокая скорость коррозии, определенная гравиметрическим методом в растворе Li_2CO_3 , может свидетельствовать о более значительной доле равномерного растворения поверхности по сравнению с раствором LiCl , однако для окончательного подтверждения данного предположения необходимы исследования морфологии поверхности и состава продуктов коррозии.

Для остальных стадий технологического процесса при умеренных температурах полипропилен является оптимальным выбором, так как сочетает исключительную химическую стойкость к широкому спектру агрессивных сред (хлоридным рассолам, кислотам, щелочам), низкую стоимость, технологичность изготовления аппаратуры и полное отсутствие коррозии в условиях эксплуатации при $\sim 25^\circ\text{C}$, что подтверждено многолетней промышленной практикой.

5.4 Экономическая эффективность проекта производства карбоната лития из пластовой воды Кембрийского водоносного горизонта

Расчет капиталовложений

Был произведен расчет капиталовложений в промышленную установку для получения карбоната лития, а также определены норма амортизации, годовая и удельная амортизация. Результат расчета капиталовложений и амортизации

представлен в таблице 70.

Таблица 70 – Первоначальная стоимость объекта и амортизация

Тип затрат	Стоимость, млн руб.	Срок амортизации, лет	Норма амортизации, %	Амортизация	
				Годовая, млн руб/год	Удельная, тыс. руб/т
Материалы и сорбенты	326	0	0	0,0	0,0
Насосное оборудование	85	5	20	17,0	17,9
Основное оборудование	454	10	10	45,4	47,8
Трубная обвязка	68	5	20	13,6	14,3
Здания и сооружения	280	20	5	14,0	14,7
Лаборатория	40	5	20	8,0	8,4
АСУ ТП и КИПиА	58	5	20	11,6	12,2
Проектирование	45	10	10	4,5	4,7
Пусконаладочные работы	40	10	10	4,0	4,2
Подготовка площадки	28	10	10	2,8	2,9
Итого	1 424			121,0	127,2

Таким образом, первоначальная стоимость опытно-промышленной установки получения карбоната лития из пластовой воды оценивается в 1424 млн руб.

Расчет себестоимости продукции

Себестоимость производства карбоната лития из рассола была рассчитана исходя из годовой производительности опытно-промышленной установки по рассолу 100 м³/ч и численности рабочих – 27 чел. График работы 12-часовой (две смены по 12 часов). Результаты расчета представлены в таблице 71.

Таблица 71 – Себестоимость производства Li₂CO₃ из рассола

Наименование статьи затрат	Ед. изм.	Кол-во	Цена ед-цы, руб.	Стоимость, руб/т
1. Сырье и материалы				
Рассол	м ³ /т	832,51	2,8	2 331
Вода	м ³ /т	229,08	65	14 890
HCl	м ³ /т	1,93	25000	48 253
NaOH	т/т	1,24	55 000	68 210
Na ₂ CO ₃	т/т	1,63	17 600	28 629
Al-Li-СДГ (досыпка)	м ³ /т	0,02	2 500 000	50 930
Итого по статье 1				213 244
2. Энергозатраты				
Электроэнергия на извлечение лития	кВт·ч	4200	4,5	18 900
Электроэнергия на концентрирование	кВт·ч	25700	4,5	115 650
Электроэнергия на нагрев	кВт·ч	6800	4,5	30 600
Электроэнергия на непроизводственные нужды	кВт·ч	3670	4,5	16 515
Итого по статье 2				181 665

Продолжение таблицы 71 – Себестоимость производства Li_2CO_3 из рассола

Наименование статьи затрат	Ед. изм.	Кол-во	Цена ед-цы, руб.	Стоимость, руб/т
3. Зарплата				
Фонд заработной платы (27 чел.)				51 974
Итого по статье 3				51 974
4. Амортизация				
Амортизация основного и вспомогательного оборудования				127 162
Итого по статье 4				127 162
5. Налоги				
Страховые взносы + НДФЛ (43,2 %)				23 453
НДПИ (4,8 %)				45 696
Итого по статье 5				68 149
6. Внепроизводственные расходы				
Прочие расходы (5 % от 1-3)				22 344
ВСЕГО				664 537

В структуре себестоимости (рисунок 37) наибольшая доля затрат приходится на сырье и материалы (32,1 %), в частности ежегодную досыпку сорбента, которая составляет $\approx 15,7$ % в год, а также электроэнергию (27,3 %), в частности на нагрев при упаривании литиевого концентрата, однако данный тип затрат может быть потенциально снижен за счет использования природного газа на нефтяных месторождениях вместо электроэнергии.

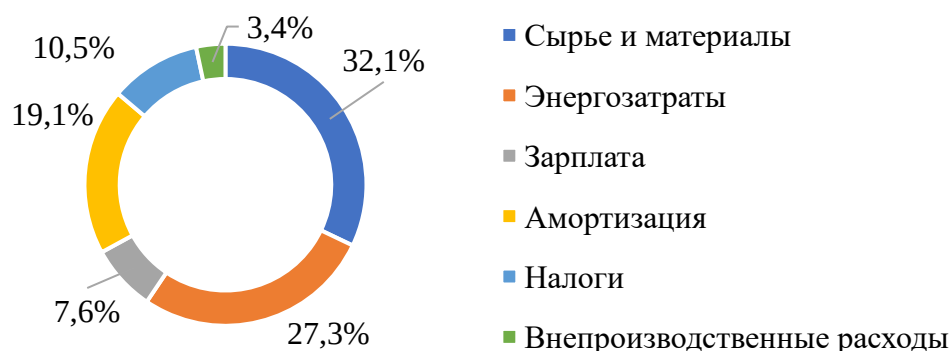


Рисунок 37 - Себестоимость производства карбоната лития из пластовой воды

Показатели экономической эффективности

В данном разделе представлены результаты расчета основных экономических показателей, характеризующих эффективность инвестиционного проекта по производству карбоната лития из пластовой воды.

По результатам расчета NPV (Net Present Value – чистый дисконтированный доход) был построен график окупаемости проекта (рисунок 38а) и график внутренней нормы доходности (рисунок 38б)

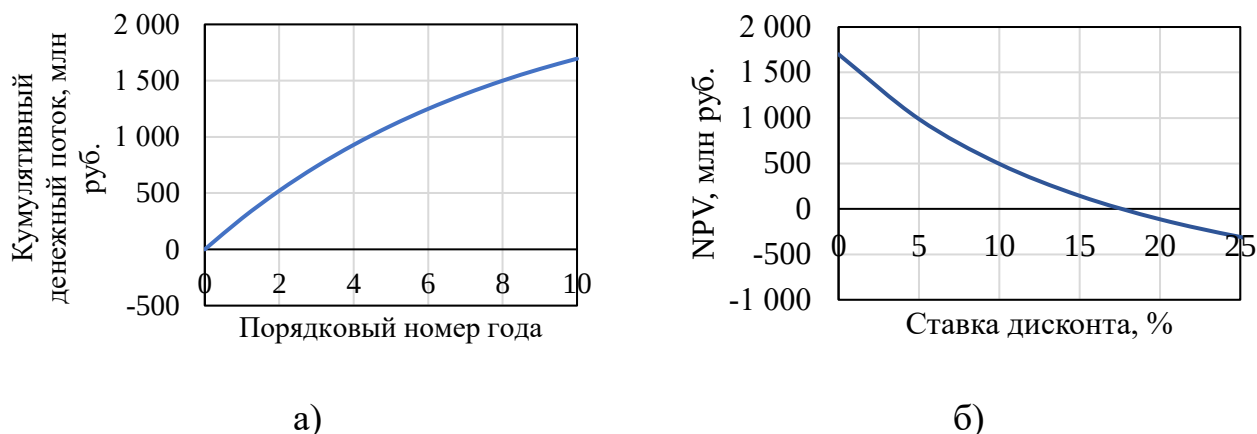


Рисунок 38 – График зависимости: а) кумулятивного денежного потока от порядкового номера года; б) NPV от ставки дисконтирования

По результатам расчетов была сформирована таблица 72 показателей экономической эффективности для проекта производства карбоната лития из пластовой воды.

Таблица 72 – Показатели экономической эффективности проекта производства карбоната лития из пластовой воды

Показатель	Ед. изм.	Значение
Расчетный период	лет	10
Годовая мощность производства	т/год	951
Капитальные вложения	тыс. руб.	1 424 358
Себестоимость 1т Li ₂ CO ₃	тыс. руб/т	665
Стоимость 1т Li ₂ CO ₃	тыс. руб/т	952
Ставка дисконтирования (E)	%	13
Дисконтированный срок окупаемости (DPP)	лет	7,4
Простой срок окупаемости (PP)	лет	5,3
Индекс доходности (PI)	-	1,19
Чистый дисконтированный доход (NPV)	тыс. руб.	270 830
Внутренняя норма доходности (IRR)	%	17,6

Экономическая эффективность внедренных научных результатов была подтверждена актом внедрения (приложение К)

5.5 Выводы по главе 5

В ходе разработки технологических схем получения карбоната лития из первичного и вторичного сырья:

1. Разработана принципиальные технологические схемы процессов получения карбоната лития из пластовой воды Кембрийского водоносного горизонта и «черной массы» отработанных литий-ионных аккумуляторов, охватывающие полный цикл операций.

2. Составлены материальные балансы процессов получения карбоната лития из пластовой воды Кембрийского водоносного горизонта и «черной массы» отработанных литий-ионных аккумуляторов.

3. Предложены аппаратурно-технологические схемы с обоснованием выбора конструкционных материалов: полипропилен для основной аппаратуры и AISI 316 для узлов, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред. Выполнен расчет материальных балансов.

4. Выполнены экономические расчеты, которые показали, что капитальные затраты на создание опытно-промышленной установки получения карбоната лития из пластовой воды производительностью 951 т по карбонату лития составят 1,4 млрд рублей. При ставке дисконтирования 13 % окупаемость проекта составит 7,4 года. Расчет внутренней нормы доходности показал, что проект позволяет обслуживать кредит при максимальной ставке 17,6 %. Чистый дисконтированный доход за 10 лет составит 271 млн руб.

Заключение

Проведенные исследования позволили достичь поставленной цели и решить комплекс задач, направленных на разработку гидрометаллургической технологии получения кондиционного карбоната лития из первичного (пластовые воды) и вторичного («черная масса» литий-ионных аккумуляторов) сырья и оценку ее технико-экономической эффективности.

В ходе работы:

1. Проведенный анализ современного состояния показал, что Россия обладает широкой сырьевой базой лития – как минеральной, так и гидроминеральной, наиболее перспективным первичным источником лития в РФ являются пластовые воды нефтяных и газовых месторождений с содержанием Li от 5 до 500 мг/дм³ и общей минерализацией 50–500 г/дм³. Среди технологий прямого извлечения лития (DLE) для российских гидроминеральных ресурсов наиболее адаптируемой является сорбция с использованием двойного гидроксида алюминия-лития (ДГАЛ-Cl). Вторичное литиевое сырье (отработанные литий-ионные аккумуляторы) становится все более значимым – доля Li в производстве аккумуляторов достигла 83 % (2022 г.), и к 2030 году ожидается пятикратный рост их количества. Пирометаллургические методы переработки ЛИА приводят к значительным потерям лития со шлаком, поэтому предпочтение отдается гидрометаллургическим технологиям. Ключевыми проблемами при переработке «черной массы» остаются: необходимость сортировки по типу катодного материала, удаление фтора и фосфора из электролита, а также регенерация графита и электролитных солей. В рассмотренных технологиях разделение Ni, Co, Mn часто не предусмотрено – выделяют их смешанные гидроксиды или сульфаты, что снижает ценность конечной продукции.

2. Разработан и охарактеризован новый гранулированный литий-селективный сорбент на основе слоистого двойного гидроксида алюминия-лития, показавший высокую емкость, селективность и стабильность в динамических условиях.

3. Изучены и оптимизированы условия водного выщелачивания лития из «черной массы» отработанных литий-ионных аккумуляторов, доказана его эффективность и селективность по сравнению с кислотным выщелачиванием.

4. Разработаны и экспериментально апробированы на лабораторном уровне две завершённые гидрометаллургические технологии получения технического карбоната лития, адаптированные к специфике первичного (пластовая вода) и вторичного («черная масса» отработанных литий-ионных аккумуляторов) сырья.

5. Проведен комплекс коррозионных испытаний, позволивший обоснованно выбрать конструкционные материалы для основного технологического оборудования: реакторы, выпарные и сушильные аппараты.

6. Выполнены проектные проработки и расчеты основных параметров опытно-промышленных установок, включая материальные балансы процессов получения карбоната лития из пластовой воды Кембрийского водоносного горизонта и «черной массы» отработанных литий-ионных аккумуляторов.

7. Дана оценка экономической эффективности базового проекта переработки пластовой воды, подтвердившая его рентабельность и инвестиционную привлекательность.

Список сокращений и условных обозначений

AIC (AICc) – Akaike Information Criterion (информационный критерий Акаике);

BIC – Bayesian Information Criterion (информационный критерий Байеса);

DLE – Direct Lithium Extraction (прямое извлечение лития);

GRG – Generalized Reduced Gradient (метод обобщенного градиента);

LCO – Lithium cobalt oxide (литий-кобальтовый оксид);

LDH – Layered Double Hydroxides (слоистые двойные гидроксиды);

LFP – Lithium Ferrum Phosphate (фосфат железа-лития);

LMO – Lithium manganese oxide (литий-марганцевый оксид);

LTO – Lithium Titanium Oxide (литий-титановый оксид);

NCA – Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide (литий-никель-кобальт-алюминиевый оксид);

NCM – Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide (литий-никель-кобальт-марганцевый оксид);

NCMA – Lithium Nickel Cobalt Manganese Aluminum Oxide (литий-никель-кобальт-марганец-алюминиевый оксид);

NPV – Net Present Value (чистый дисконтированный доход);

PEI – Polyethylenimine (полиэтиленимин);

PES – Polyethersulfone (полиэфирсульфон);

PFO – Pseudo-First-Order (модель псевдопервого порядка);

PSO – Pseudo-Second-Order (модель псевдовторого порядка);

SLS – Sodium lauryl sulfate (лаурилсульфат натрия);

SSE – Sum of Squared Errors (сумма квадратов ошибок);

TMC – Trimesoyl chloride (Тримезолхлорид);

АСУ ТП – Автоматизированная система управления технологическим процессом;

АЭС-ИСП – Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

ДГАЛ – Двойной гидроксид алюминия-лития;

ДОЕ – Динамическая обменная емкость;

ДСК – Дифференциальная сканирующая калориметрия;

КИПиА – Контрольно-измерительные приборы и автоматика;

КО – Колоночный объем (объем раствора, пропущенный через сорбент, отнесенный к объему сорбента в колонне);

КО/ч – Колоночный объем в час (единица измерения удельной скорости потока при сорбции в динамических условиях);

ЛИА – Литий-ионные аккумуляторы;

НДПИ – Налог на добычу полезных ископаемых;

НДФЛ – Налог на доходы физических лиц;

ОВР – Окислительно-восстановительная реакция;

ПАВ – Поверхностно-активные вещества;

ПДОЕ – Полная динамическая обменная емкость;

ПП – Полипропилен;

ППД – Поддержание пластового давления;

ПР – Производство растворимости;

РЕ – Рабочая емкость;

РФА – Рентгенофазовый анализ;

СОЕ – Статическая обменная емкость;

ТБФ – Трибутилфосфат;

ТГА – Термогравиметрический анализ;

УН – Удельная нагрузка;

УПН – Установка подготовки нефти;

ЩЗМ – Щелочноземельные металлы;

ЧМ – «Черная масса».

Список литературы

1. Комин, М. Ф. Литиевые руды // Большая российская энциклопедия. Электронная версия. - 2017. – URL: <https://old.bigenc.ru/geology/text/2147433> (дата обращения: 04.02.2023).
2. Гавриленко, В. В. Основы геохимии редких литофильных металлов : учебное пособие / В. В. Гавриленко, В. В. Сахоненок ;– Ленинград: издательство Ленинградского университета., 1986. – 172 с.
3. Чертко, Н. К. Геохимия : пособие / Н. К. Чертко. – Минск : БГУ, 2016. – 295 с.
4. Kudryavtsev, P. G. Lithium: global reserves and application prospects / P. G. Kudryavtsev // Alternative Energy and Ecology (ISJAE). – 2016. – Vol. 13-14. – P. 72-88.
5. Казанов, О. В. Основные задачи геологоразведочных работ на «металлы высоких технологий» / О. В. Казанов, А. М. Лаптева, А. А. Фатеева // Труды Второй научно-практической конференции с международным участием «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование». – Москва, 2021. – Т 40. № 2. – С. 162-174.
6. Гудкова, А. А. Литиевый потенциал России / А. А. Гудкова, И. Ю. Белкин // Сборник трудов I научно-практической конференции по вопросам водообеспечения (гидрогеологии). – Ижевск, 2019. – С. 31-33.
7. Саркаров, Р. А. Оценка современного состояния и перспективы добычи лития и его соединений в России / Р. А. Саркаров, С. И. Белан, Н. М. Гусейнов //Индустриальная экономика. – 2022. – Т. 1. – № 2. – С. 57-68.
8. Лазеев, А. Н. Как Вы оцениваете перспективы добычи попутных полезных ископаемых из подземных вод? / А. Н. Лазеев, Р. С. Хасимов, А. В. Тудачев // Недропользование XXI век. – 2019. - №6. - С 4-7.
9. Рябцев, А. Д. Гидроминеральное сырье – неисчерпаемый источник лития в XXI веке / А. Д. Рябцев // Известия Томского политехнического университета. – 2004. - Т. 307. - № 7. – С. 64-70.

10. Ключарев, Д. С. К вопросу о содержаниях лития и попутных компонентов в промышленных водах перспективных площадей территории России / Д. С. Ключарев, Е. Д. Михеева // Разведка и охрана недр. – 2020. - №4. – С. 53-60.
11. Алексеева, Л. П. Промышленные подземные воды Оленекского артезианского бассейна: геохимия и перспективы использования / Л. П. Алексеева, С. В. Алексеев // Водные ресурсы. – 2018. – Т. 45. - № 1. – С. 42-51.
12. Stringfellow, W. T. Technology for the Recovery of Lithium from Geothermal Brines / W. T. Stringfellow, P. F. Dobson // Energies. – 2021. – Vol. 14(20), 6805.
13. «Аккумулятивный эффект»: рост производства лития и кобальта приведет к падению цен на них / Аналитическое кредитное рейтинговое агентство: [сайт]. – 2018. – 2 апр. - URL: <https://www.acra-ratings.ru/research/662> (дата обращения 09.04.2023)
14. U.S. Geological Survey. Lithium / U.S. Geological Survey // Mineral Commodity Summaries 2022. – 2022. – URL: <https://pubs.usgs.gov/myb/vol1/2022/myb1-2022-lithium.pdf> (дата обращения: 10.12.2023).
15. Выгон Консалтинг. Рынок лития: текущая ситуация и перспективы : аналитический отчет / Выгон Консалтинг. – Издание электронное. – Москва, 2021. – URL: https://vygon-consulting.ru/upload/iblock/440/a1nxvc2nzcgalers5dx8effq2c3rwlxb3/VC_Lithium_Research_Short.pdf (дата обращения: 10.12.2023).
16. Mizushima, K. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density / K. Mizushima, P.C. Jones; P.J. Wiseman; J.B. Goodenough // Materials Research Bulletin. – 1980. – Vol. 15. – 1980. – P. 783-789.
17. Thackeray, M. M. Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 / M. M. Thackeray, P.J. Johnson; L.A. de Picciotto; P.G. Bruce; J.B. Goodenough // Materials Research Bulletin. – 1984. – Vol. 19 (2). – P. 179–187.
18. Padhi, A. K. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries / A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough

// Journal of The Electrochemical Society. – 1997. – Vol. 1444 (4). – P. 1188-1194.

19. Patent № 20220231289A1 United States, H01M4/36. Method of Manufacturing Positive Electrode Active Material : application date 23.03.2021 : publication date 21.07.2022 / Lee W. R., Kim W. H., Kim D. J., Chae H. S., Kim H. U., Assignee: LG Chem Ltd., - 12 p.

20. Herold, A. Recherches sur les composés d'insertion du graphite / A. Herold, D. Guerard // Bulletin de la Société chimique de France. – 1975. – Vol. 13 (4). – P. 337-345.

21. Besenhard, J. O. The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal-and NR₄-graphite intercalation compounds in organic electrolytes / J. O. Besenhard // Carbon. – 1976. – Vol. 14 (2). – P. 111-115.

22. Missyul, A. XRD study of phase transformations in lithiated graphite anodes by Rietveld method / A. Missyul, I. Bolshakov, R. Shpanchenko // Powder Diffraction. – 2017. – Vol. 32 (S1). – P. S56-S62.

23. Panosetti, C. DFTB modelling of lithium intercalated graphite with machine-learned repulsive potential / C. Panosetti, S. B. Annies, C. Grosu, S. Seidlmayer, C. Scheurer // The Journal of Physical Chemistry A. – 2021. -Vol. 125 (2). – P. 691-699.

24. Scharner, S. Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄ Spinel / S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann // Journal of The Electrochemical Society. – 1999. – Vol. 146 (3). P. – 857-861.

25. Patent № 4243392A United States, C01D15/04. Process for solar concentration of lithium chloride brine : application date 11.04.1979 : publication date 06.01.1981 / Brown P. M., Boryta D. A., Assignee Foote Minerals Co., - 6 p.

26. Meshram, P., Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review / P. Meshram, B. D. Pandey, T. R. Mankhand // Hydrometallurgy. – 2014. – Vol. 150. – P. 192–208.

27. Патент № RU2763955C1 Российская Федерация, МПК C22B26/12, C01D15/04, C02F1/28. Способ сорбционного извлечения лития из литийсодержащих рассолов : № 2021124174 ; заявл. 15.08.2021 ; опубл. 11.01.2022 / Кондруцкий Д. А., Гаджиев Г. Р. ; заявитель Акционерное общество «Аксион -

Редкие и Драгоценные Металлы». – 8 с.

28. Патент № RU2050330C1 Российская Федерация, МПК C02F1/28, B01J20/06. Способ селективного сорбционного извлечения лития из рассолов и устройство для его осуществления : № 93008900/26 ; заявл. 16.02.1993 ; опубл. 20.12.1995 / Рябцев А. Д., Менжерсес Л. Т., Коцупало Н. П., Гущина Е. П., Стариковский Л. Г. ; заявитель Научно-производственное акционерное общество «Экостар». – 11 с.

29. Монхороева, Л. М. Оценка эффективности адсорбции лития из пластовых рассолов сорбентом типа OreSorb Li / Л. М. Монхороева, Е. Г. Филатова, Е. В. Зелинская, О. И. Матиенко //XXI век. Техносферная безопасность. – 2025. – Т. 10. – № 3. – С. 301-312.

30. Зелинская, Е. В. Исследование процессов извлечения ионов лития из предельно насыщенных пластовых рассолов / Е. В. Зелинская, Е. Г. Филатова, А. Ю. Хамаганова, Е. И. Каненкин //Обогащение руд. – 2024. – № 1. – С. 10-15.

31. Получение литиевых продуктов из сибирских рассолов для экологизации производства алюминия / А. Н. Баранов, А. Г. Вахромеев, Н. П. Коцупало [и др.] ; Министерство образования Российской Федерации, Иркутский государственный технический университет. – Иркутск : Иркутский национальный исследовательский технический университет, 2004. – 125 с.

32. Hochstetter, C. Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien / C. Hochstetter // Journal für Praktische Chemie. - 1842. - Vol. 27. P. 375-378.

33. Житова Е. С. Кристаллохимия природных слоистых двойных гидроксидов : специальность 25.00.05 «минералогия, кристаллография» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук / Житова Елена Сергеевна ; Санкт-Петербургский государственный университет. - Санкт-Петербург, 2016. – 28 с.

34. Serna, C. J. Crystal-Chemical Study of Layered $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6]^+\text{X}^-\cdot n\text{H}_2\text{O}$ / C. J. Serna // Clays and Clay Minerals. - 1982. – Vol. 30(3). – P. 180–184.

35. Besserguenev, A. V. Synthesis and Structure of the Gibbsite Intercalation Compounds $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ {X = Cl, Br, NO_3 } and $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Using

Synchrotron X-ray and Neutron Powder Diffraction / A. V. Besserguenev, A. M. Fogg, R. J. Francis, S. J. Price, D. O'Hare, V. P. Isupov, B. P. Tolochko // Chemistry of Materials. – 1997. – Vol. 9(1). – P. 241–247.

36. Zhang, Y. Electronic Structure and Lithium Diffusion in $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}$ Studied by First Principle Calculations / Y. Zhang, X. Cheng, C. Wu, K. Köhler, S. Deng // Molecules. – 2019. – Vol. 24(14). – P. 2667.

37. Patent № 4159311A United States, C01D15/00. Recovery of lithium from brines: application date 05.09.1978 : publication date 26.06.1979 / Lee L. M., Bauman C. W., Assignee: FMC Corp., - 12 p.

38. Li, L., Lithium Recovery from Aqueous Resources and Batteries: A Brief Review / L. Li, V. G. Deshmane, M. P. Paranthaman, R. Bhave, B. A. Moyer, S. Harrison // Johnson Matthey Technology Review. – 2018. – Vol. 62(2), P. – 161-176.

39. Курков, А. В. Прорывные технологии прямого извлечения лития из гидроминерального сырья / А. В. Курков, М. Ю. Мамошин, С. И. Ануфриева, А. А. Рогожин // Труды Второй научно-практической конференции с международным участием «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование» / Редактор Л. В. Спорыхина. – Москва, 2021. – С. 175-189.

40. Патент № 2028385C1 Российская Федерация, МПК C25B1/00, B01J20/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов : № 5043289/26 ; заявл. 25.05.1992 ; опубл. 09.02.1995 / Коцупало, Н. П., Ситникова Л. Л., Менжерес Л. Т. ; заявитель Научно-производственное акционерное общество «Экостар». – 5 с.

41. Патент № 2113405C1 Российская Федерация, МПК C01F7/04, C01D15/00 Способ получения алюмината лития : № 97111933A ; заявл. 09.07.2009 ; опубл. 20.06.1998 / Коцупало, Н.П., Менжерес Л. Т., Титаренко В. И., Рябцев А. Д., ; заявитель ЗАО «Экостар-Наутех». – 6 с.

42. Патент № 2089500C1 Российская Федерация, МПК C01F7/04, МПК C01F7/04, C01D15/00 Способ получения кристаллического алюмината лития : № 94045510/25 ; заявл. 28.12.1994 ; опубл. 10.09.1997 / Менжерес Л. Т., Коцупало, Н.

П.: заявитель Научно-производственное акционерное общество «Экостар». – 4 с.

43. Патент № 2234367C1 Российская Федерация, МПК B01J20/02, C01D15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов : № 2002133821/15 ; заявл. 15.12.2002 ; опубл. 20.08.2004 / Менжерес Л. Т., Рябцев А. Д., Мамылова Е. В., Коцупало, Н. П. ; заявитель ЗАО «Экостар-Наутех». – 7 с.

44. Patent № US20250205682A1 United States, B01J 20/30. Method for preparation of the granulated sorbent for recovering lithium from lithium-containing brines : application date 02.09.2022 : publication date 26.06.2025 / Kondrutski D. A., Gadzhiev G. R. ; Assignee: Joint Stock Company «Axion - Rare and Noble Metals». – 4 p.

45. Патент № RU2816101C1 Российская Федерация, МПК B01J20/30, B01J20/04, B01J20/08. Сорбент для извлечения лития из литийсодержащих растворов, его применение для извлечения лития из литийсодержащих растворов и способ получения такого сорбента : № 2023118774 ; заявл. 17.07.2023 ; опубл. 26.03.2024 / Гаджиев Г. Р., Кондруцкий Д. А., Бенавенте Донайре Х. С., Никонов М. А. ; заявитель Акционерное общество «Аксион Редкие и Драгоценные Металлы» (АО «АРДМ»). – 24 с.

46. Патент № 2223142C2 Российская Федерация, B01J20/02, C01D15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассола : № 2001131632/15; заявл. 22.11.2001; опубл. 10.02.2004 / Менжерес Л. Т., Рябцев А. Д., Мамылова Е. В., Коцупало, Н. П.; заявитель ЗАО «Экостар-Наутех». – 8 с.

47. Isupov, V. P. Aluminium hydroxide as selective sorbent of lithium salts from brines and technical solutions / V. P. Isupov, N. P. Kotsupalo, A. P. Nemudry, L. T. Menzeres // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1999. – Vol. 120. – P. 621-652.

48. Wedin, F., Direct Lithium Extraction (DLE) — Technical Update / F. Wedin, S. Harrison // Vulcan Energy Resources Ltd. – 2021.

49. Бандалетова, А. А. Извлечение лития из попутных вод на примере Оренбургского НГКМ / А. А. Бандалетова, А. Ю. Гаврилов, Е. В. Галин // ПРОНЕФТЬ. Профессионально о нефти. – 2021. – Т. 6. – №. 1. – С. 29-32.

50. Zhong J. Li⁺ adsorption performance and mechanism using

lithium/aluminum layered double hydroxides in low grade brines / J. Zhong, S. Lin, J. Yu // Desalination. – 2021. – Vol. 505. – C. 114983.

51. Tarasov, K. A. A time resolved, in-situ X-ray diffraction study of the de-intercalation of anions and lithium cations from $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_n\text{X}\cdot q\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) / K. A. Tarasov, V. P. Isupov, L. E. Chupakhina, D. O'Hare // J. Mater. Chem. – 2004. - Vol. 14(9). - P. 1443–1447.

52. Wedin, F.: Vulcan Energy Resources: Corporate presentation Q1 2022. – URL: <https://www.v-er.eu> (дата обращения: 24.05.2023).

53. Berg, H. Electronic structure and stability of the $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) system / H. Berg, K. Göransson, B. Noläng, J. O. Thomas // Journal of Materials Chemistry. – 1999. – Vol. 9(11). – P. 2813–2820.

54. Журавлев, В. Д. Электрохимические характеристики и фазовый состав литий-марганцевой шпинели с избытком лития $\text{Li}^{1+}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ / В. Д. Журавлев, С. И. Щеколдин, С. Е. Андрюшин, Е. А. Шерстобитова, К. В. Нефедова, О. В. Бушкова // Электрохимическая энергетика. – 2020. – Vol. 20(3). – P. 157-170.

55. Zhang, Q. H. LiMn_2O_4 spinel direct synthesis and lithium ion selective adsorption / Q. H. Zhang, S. P. Li, S. Y. Sun, X. S. Yin, J. G. Yu // Chemical Engineering Science. – 2010. – Vol. 65(1). – P. 169–173.

56. Noerochim, L. Lithium manganese oxide (LiMn_2O_4) nanoparticles synthesized by hydrothermal method as adsorbent of lithium recovery process from geothermal fluid of Lumpur Sidoarjo / L. Noerochim, G. P. A. Sapputra, A. Widodo // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2016. – Vol. 1725(1). – P. 020054.

57. Ryu, T. Preparation and characterization of a cylinder-type adsorbent for the recovery of lithium from seawater / T. Ryu, J. Shin, J. Ryu, I. Park, H. Hong, B. G. Kim, K. S. Chung // Materials Transactions. – 2013. – Vol. 54(6). – P. 1029-1033.

58. Ryu, T. Recovery of lithium ions from seawater using a continuous flow adsorption column packed with granulated chitosan–lithium manganese oxide / T. Ryu, Y. Haldorai, A. Rengaraj, J. Shin, H. J. Hong, G. W. Lee, K. S. Chung // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – Vol. 55(26). – P. 7218-7225.

59. Саенко, Е. В. Оксиды марганца (III, IV) с различными типами структур

как ионообменники для селективной сорбции лития : специальность 02.00.01 «Неорганическая химия» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Саенко Екатерина Владимировна; Пермский государственный технический университет. – Пермь, 2007. – 18 с.

60. Noerochim, L. Synthesis and Characterization of Lithium Manganese Oxide with Different Ratio of Mole on Lithium Recovery Process from Ge-othermal Fluid of Lumpur Sidoarjo / L. Noerochim, G. A. Satriawangsa, D. Susanti, A. Widodo // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2015. – Vol. 3(11). – P. 56-62.

61. Chitrakar, R. A New Type of Manganese Oxide ($\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) Derived from $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ and Its Lithium Ion-Sieve Properties / R. A. Chitrakar, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi // Chemistry of Materials. – 2000. – Vol. 12(10). – P. 3151–3157.

62. Laumann, A. Metastable formation of low temperature cubic Li_2TiO_3 under hydrothermal conditions — Its stability and structural properties / A. Laumann, K. T. Fehr, M. Wachsmann, M. Holzapfel, B. B. Iversen // Solid State Ionics. – 2010. – Vol. 181(33-34). – P. 1525–1529.

63. Ginting, J. Sintesis Li_2TiO_3 sebagai bahan anoda untuk baterai li-ion dengan metode reaksi padatan / J. Ginting, E. Yulianti, S. Sudaryanto // Jurnal Sains Materi Indonesia. – 2018. – Vol. 15(4). – P. 196-200.

64. Marthi, R. On the Structure and Lithium Adsorption Mechanism of Layered H_2TiO_3 / R. Marthi, H. Asgar, G. Gadikota, Y. R. Smith // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – Vol. 13(7). – P. 8361–8369.

65. Brandstätter, H. Li Ion Dynamics in Nanocrystalline and Structurally Disordered Li_2TiO_3 / H. Brandstätter, D. Wohlmuth, P. Bottke, V. Pregartner, M. Wilkening // Zeitschrift Für Physikalische Chemie. – 2015. – Vol. 229(9). – P. 1363-1374.

66. Becker, D. Mechanochemical Induced Structure Transformations in Lithium Titanates: A Detailed PXRD and ^6Li MAS NMR Study / D. Becker, R. Haberkorn, G. Kickelbick // Inorganics. – 2018. – Vol. 6(4). – P. 117.

67. Hossain, S. M. Preparation of effective lithium-ion sieve from sludge-generated TiO_2 / S. M. Hossain, I. Ibrahim, Y. Choo, A. Razmjou, G. Naidu, L. Tijing, J.

Kim, H. K. Shon // Desalination. – 2022. – Vol. 525. – P. 115491.

68. Li, X. Amorphous TiO_2 -Derived Large-Capacity Lithium Ion Sieve for Lithium Recovery / L. Chen, Y. Chao, W. Chen, J. Luo, J. Xiong, J. Zhu, X. Chu, H. Li, W. Zhu // Chemical Engineering & Technology. – 2020. – Vol. 43(9). – P. 1784-1791.

69. Murodjon, S. Lithium recovery from brines including seawater, salt lake brine, underground water and geothermal water / S. Murodjon, X. Yu, M. Li, J. Duo, T. Deng // Thermodynamics and Energy Engineering. – 2020. – P. 1-39.

70. Liu, X., Study on extraction of lithium from salt lake brine by membrane electrolysis / X. Liu, X. Chen, L. He, Z. Zhao // Desalination. – 2015. – Vol. 376. – P. 35–40.

71. Díaz Nieto, C. H. Membrane electrolysis for the removal of Mg^{2+} and Ca^{2+} from lithium rich brines / C. H. Díaz Nieto, N. A. Palacios, K. Verbeeck, A. PrévotEAU, K. Rabaey, V. Flexer // Water Research. – 2019. – Vol. 154. – P. 117–124.

72. Kumar, A. Lithium Recovery from Oil and Gas Produced Water: A Need for a Growing Energy Industry / A. Kumar, H. Fukuda, T. A. Hatton, J. H. Lienhard // ACS Energy Letters. – 2019. – Vol. 4(6). – P. 1471–1474.

73. Zhao, Z. Electrochemical behavior of Li^+ , Mg^{2+} , Na^+ and K^+ in $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ structures / Z. Zhao, X. Si, X. Liang, X. Liu, L. He // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – Vol. 23(4). – P. 1157–1164.

74. Zhao, M. Y. Study on lithium extraction from brines based on $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ by electrochemical method / M. Y. Zhao, Z. Ji, Y. G. Zhang, Z. Y. Guo, Y. Y. Zhao, J. Liu, J. S. Yuan // Electrochimica Acta. – 2017. – Vol. 252. – P. 350-361.

75. Mu, Y. Electrochemical lithium recovery from brine with high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio using mesoporous $\lambda\text{-MnO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ modified 3D graphite felt electrodes / Y. Mu, C. Zhang, W. Zhang, Y. Wang // Desalination. – 2021. – Vol. 511. – P. 115112.

76. Calvo, E. J. Direct lithium recovery from aqueous electrolytes with electrochemical ion pumping and lithium intercalation / E. J. Calvo // ACS omega. – 2021. – Vol. 5(51). – P. 35213-35220.

77. Маунг Л. М. Разработка технологии очистки сточных вод от тяжелых металлов методами нанофильтрации и ионного обмена : специальность 05.17.18

«Мембраны и мембранная технология» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Маунг Лин Маунг ; Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. – Москва, 2018. – 117 с.

78. Butylskii, D. Y. Selective recovery and re-utilization of lithium: Prospects for the use of membrane methods / D. Y. Butylskii, L. Dammak, C. Larchet, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko, Russ. Chem. Rev. – 2023. – Vol. 92(4). – P 5074.

79. Wu, X. Negatively charged organic–inorganic hybrid silica nanofiltration membranes for lithium extraction / X. Wu, H. Liu, Y. Wei, Y. Fei, H. Qi // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2019. – Vol. 28(3). – P. 749-757.

80. Gabra, G. G. Lithium chloride extraction by n-butanol / G. G. Gabra, A. E. Torma // Hydrometallurgy. - 1978. - Vol. 3(1), P. 23–33.

81. Shi, D. Lithium Extraction from low-grade salt lake brine with ultrahigh Mg/Li ratio using TBP - kerosene - FeCl_3 system / D. Shi, B. Cui, L. Li, X. Peng, L. Zhang, Y. Zhang // Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol. 211. – P. 303-309.

82. Wang, X. Extraction of lithium from salt lake brines by bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide-based ionic liquids / X. Wang, Y. Jing, H. Liu, Y. Yao, C. Shi, J. Xiao, S. Wang, Y. Jia // Chemical Physics Letters. – 2018. – Vol. 707. – P. 8-12.

83. Shi, C. A highly efficient solvent system containing ionic liquid in tributyl phosphate for lithium ion extraction / C. Chi, D. Duan, Y. Jia, Y. Jing // Journal of Molecular Liquids. – 2014. – Vol. 200. – P. 191-195.

84. Shi, C. Solvent extraction of lithium ions by tri-n-butyl phosphate using a room temperature ionic liquid / C. Shi, Y. Jing, Y. Jia // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – Vol. 215. – P. 640-646.

85. Li, R. Novel ionic liquid as co-extractant for selective extraction of lithium ions from salt lake brines with high Mg/Li ratio // R. Li, W. Wang, Y. Wang, X. Wei, Z. Cai, Z. Zhou // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 277. – P. 119471.

86. Сатаркулов, А. М. Некоторые аспекты утилизации литий-ионных аккумуляторов как мера обеспечения экологической и пожарной безопасности / А.

М. Сатаркулов, И. С. Зубарев, Я. Д. Шинков // Сервис безопасности в России: опыт, проблемы, перспективы. Современные методы и технологии предупреждения и профилактики возникновения чрезвычайных ситуаций : Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции, Санкт-Петербург, 27 сентября 2019 года / Составители А.В. Зыков, Н.В. Федорова. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, 2019. – С. 230-234.

87. Lithium-ion battery recycling. Sustainable process for recovery of critical materials from all types of lithium-ion batteries // Главная страница : официальный сайт Li-Cycle Corp. 2023. – URL: <https://li-cycle.com> (дата обращения 05.08.2023).

88. Patent № 11077452B2 United States, B02C23/36. Process, apparatus, and system for recovering materials from batteries : application date 30.05.2018 : publication date 03.08.2021 / Kochhar A., Johnston T.G., Li Cycle Corp Canada., - 48 p.

89. Patent № 8882007B1 United States, H01M10/54. Process for recovering and regenerating lithium cathode material from lithium-ion batteries : application date 21.11.2013 : publication date 11.11.2014 / Smith W. N., Swoffer S., Retrie Technologies Inc., - 6 p.

90. Patent № 5888463A United States, C01D15/00. Li reclamation process : application date 02.01.1998 : publication date 30.03.1999 / McLaughlin W., Adams T. S., Retrie Technologies Inc., - 4 p.

91. Duesenfeld GmbH : официальный сайт // Duesenfeld GmbH. – 2025. - URL: <https://www.duesenfeld.com> (дата обращения: 20.05.2024).

92. Diekmann, J. Ecological Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles with Focus on Mechanical Processes / J. Diekmann, C. Hanisch, L. Froböse, G. Schällicke, T. Loellhoeffel, A.S. Fölster, A. Kwade // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – Vol. 164, № 1. – P. A6184–A6191.

93. Kwade, A. Recycling of Lithium-Ion Batteries: The LithoRec Way / A. Kwade, J. Diekmann. Springer International Publishing, 2018. – 288 p.

94. Patent № 10711326B2 United States, C22B26/12. Method for the hydrometallurgical recovery of lithium from the lithium manganese oxide-containing fraction of used galvanic cells : application date 09.10.2013 : publication date 14.07.2020 / Wohlgemuth D., Mark Andre Schneider M. A., Spielau R., Willems J., Steinbild M., Kliehm N., Albemarle Germany GmbH, - 5 p.

95. Alipanah, M. Value recovery from spent lithium-ion batteries: A review on technologies, environmental impacts, economics, and supply chain / M. Alipanah, A. K. Saha, E. Vahidi, H. Jin // Clean Technologies and Recycling. – Vol. 1 (2). – P. 152-184.

96. Velázquez-Martínez, O. A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective / O. Velázquez-Martínez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, R. Serna-Guerrero // Batteries. – 2019. – Vol.5 (4), article 68. P. 1-34.

97. Sommerfeld, M. A combined pyro-and hydrometallurgical approach to recycle pyrolyzed lithium-ion battery black mass part 1: production of lithium concentrates in an electric arc furnace / M. A. Sommerfeld, C. Vonderstein, C. Dertmann, J. Klimko, D. Oráč, A. Miškuřová, T. Havlík, B. Friedrich // Metals. – 2020. – Vol. 10(8). – P. 1069.

98. ПНД Ф 14.1:2:4.128-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»: методика допущена для целей государственного экологического контроля: утверждена Заместителем Председателя Госкомэкологии России А.А. Соловьяновым : официальное издание : взамен ПНД Ф 14.1:2:4.35-95. – Москва, 1998. – Издание 2007 года. – 27 с.

99. ГОСТ 20255.1–89. Иониты. Метод определения статической обменной емкости : межгосударственный стандарт : дата введения 01.01.91 : взамен ГОСТ 20255.1–84 : с Изменением № 1 // Межгосударственная стандартизация. – Москва : Издательство стандартов, 1989. – 10 с. – Изм. 2022.

100. Зубакова, Л. Б. Синтетические ионообменные материалы / Л. Б. Зубакова, А. С. Тевлина, А. Б. Даванков. – Москва : Химия, 1978. – 184 с.

101. Вольдман, Г. М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии: учебное пособие для студентов, специализирующихся в области металлургии и химической технологии цветных и редких металлов / Г. М. Вольдман. – Москва : Металлургия, 1982. – 376 с.
102. ГОСТ 20255.2–89. Иониты. Методы определения динамической обменной емкости : межгосударственный стандарт : дата введения 01.01.91: взамен ГОСТ 20255.2–84 // Межгосударственная стандартизация. – Москва : Издательство стандартов, 1989. – 9 с.
103. ГОСТ Р 51641–2000. Материалы фильтрующие зернистые. Общие технические условия : государственный стандарт Российской Федерации: дата введения 2001–07–01 : издание официальное : с Поправкой (ИУС 10–2002) // Официальные документы в образовании. – Москва : Госстандарт России, 2000. – 176 с.
104. Полянский, Н. Г. Катализ ионитами / Н. Г. Полянский. – Москва : Химия, 1973. – 214 с.
105. Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe / S. Lagergren // Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar. – 1898. – Vol. 24, № 4. – P. 1–39.
106. Ho, Y. S., McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes / Y. S. Ho, G. McKay // Process Biochemistry. – 1999. – Vol. 34, Iss. 5. – P. 451–465.
107. Elovich, S. Y. Theory of contact kinetics of sorption / S. Y. Elovich, O. G. Larinov // Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1949. – Vol. 66, Iss. 2. – P. 401–404.
108. Ding, Z. Dissolution kinetics of zinc silicate (hemimorphite) in ammoniacal solution / Z. Ding, Z. Yin, H. Hu, Q. Chen // Hydrometallurgy. – 2010. – Vol. 104, Iss. 2. – P. 201–206.
109. Levenberg, K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares / K. Levenberg // Quarterly of Applied Mathematics. – 1944. – Vol. 2 (2). – P. 164–168.
110. Marquardt, D. W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters / D. W. Marquardt // Journal of the Society for Industrial and Applied

Mathematics. – 1963. – Vol. 11 (2). – P. 431–441.

111. Akaike, H. A new look at the statistical model identification / H. Akaike // IEEE Transactions on Automatic Control. – 1974. – Vol. 19, Iss. 6. – P. 716–723.

112. Sugiura, N. Further analysis of the data by Akaike's information criterion and the finite corrections / N. Sugiura // Communications in Statistics - Theory and Methods. – 1978. – Vol. 7, Iss. 1. – P. 13–26.

113. Schwarz, G. Estimating the Dimension of a Model / G. Schwarz // The Annals of Statistics. – 1978. – Vol. 6, Iss. 2. – P. 461–464.

114. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory / M. Avrami // The Journal of Chemical Physics. – 1939. – Vol. 7, Iss. 12. – P. 1103–1112.

115. Weber, W. J. Kinetics of adsorption on carbon from solution / W. J. Weber, J. C. Morris // Journal of the Sanitary Engineering Division. – 1963. – Vol. 89, Iss. 2. – P. 31–59.

116. Boyd, G. E. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics / G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers // Journal of the American Chemical Society. – 1947. – Vol. 69, Iss. 11. – P. 2836–2848.

117. Reichenberg, D. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange / D. Reichenberg // Journal of the American Chemical Society. – 1953. – Vol. 75, Iss. 3. – P. 589–597.

118. Мифтахова, Ф. Р. Влияние концентрации ортофосфорной кислоты при обработке опилок акации ушковидной (*Acacia auriculiformis*) на сорбционные характеристики по ионам цинка / Ф. Р. Мифтахова, Т. К. Т. Нгуен, Р. З. Галимова, И. Г. Шайхиев // Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22, № 2. – С. 37–43.

119. Сигодина, А. Б. Кинетика ионного обмена на сульфокатионитах / А. Б. Сигодина, Н. И. Николаев, Н. Н. Туницкий // Успехи химии. – 1964. – Т. 33, № 4. – С. 440–461.

120. Winiczenko, R. Evaluation of the Mass Diffusion Coefficient and Mass Biot Number Using a Nondominated Sorting Genetic Algorithm / R. Winiczenko, K. Górnicki, A. Kaleta // Symmetry. – 2020. – Vol. 12, Iss. 2. – P. 260.

121. Zhong, J. Lithium recovery from ultrahigh Mg^{2+}/Li^{+} ratio brine using a novel granulated Li/Al-LDHs adsorbent / J. Zhong, S. Lin, J. Yu // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 256. – P. 117780.
122. Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering / O. Levenspiel. – 3rd ed. – New York : John Wiley & Sons, 1999. – 668 p.
123. Meshram, P. Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching / P. Meshram, B. D. Pandey, T. R. Mankhand // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol. 281. – P. 418–427.
124. Ghassa, S. The reductive leaching of waste lithium ion batteries in presence of iron ions: Process optimization and kinetics modelling / S. Ghassa, A. Farzanegan, M. Gharabaghi, H. Abdollahi // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 262. – P. 121312.
125. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // Journal of the American Chemical Society. – 1918. – Vol. 40 (9). – P. 1361–1403.
126. Freundlich, H. Über die Adsorption in Lösungen / H. Freundlich // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1907. – Vol. 57U (1). – P. 385–470.
127. Dubinin, M. M. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal / M. M. Dubinin; L. V. Radushkevich // Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Physical Chemistry Section. – 1947. – Vol. 55. – P. 331–333.
128. Temkin, M. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts / M. Temkin; V. Pyzhev // Acta Physicochimica URSS. – 1940. – Vol. 12. – P. 217–222.
129. ГОСТ 8.207-76 Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения. – Введ. 1977-01-01. – Москва : Стандартинформ, 2006. – 7 с.
130. Kim, D. 3D inverse-opal structured $Li_4Ti_5O_{12}$ Anode for fast Li-Ion storage capabilities / D. Kim, N. D. Quang, T. T. Hien, N. D. Chinh, C. Kim, D. Kim // Electronic Materials Letters. – 2017. – Vol. 13(6). – P. 505-511.

131. Wang, S. L. Synthesis of Li/Al LDH using aluminum and LiOH / S. L. Wang, C. H. Lin, Y. Y. Yan, M. K. Wang // *Applied Clay Science*. – 2013. – Vol. 72. – P. 191-195.
132. Берсенева, М. А. Исследование комплексной переработки литий-ионных аккумуляторов / М. А. Берсенева, Е. В. Кириллов, С. В. Кириллов, Г. М. Буньков, В. Н. Рычков // *Физика. Технологии. Инновации : тезисы докладов (ФТИ-2020)*. – 2020. – С. 548–549.
133. Рамазанов, А. Ш. Кинетика сорбции катиона лития свежесажженным гидроксидом алюминия из природного рассола / А. Ш. Рамзанов, Д. А. Свешникова, Д. Р. Атаев // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2021. – Т 21(2). – С. 225-234.
134. Jiang, H. Adsorption of lithium ions on lithium-aluminum hydroxides: Equilibrium and kinetics / H. Jiang., Y. Yang, S. Sun, J. Yu // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2020. – Vol. 98(2). – P. 544-555.
135. Zhang, H. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances / H. Zhang, D. Ren, L. Wang, X. He // *Energy Storage Materials*. – 2021. – Vol. (36). – P. 147-170.
136. Wajima, T., Adsorption behavior of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent / T. Wajima, K. Munakata, T. Uda // *Plasma and Fusion Research*. – 2012. – Vol. 7. – P. 2405021-2405021.
137. Chitrakar, R., Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent ($\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) derived from $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ / R. Chitrakar, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2001. – Vol. 40(9). – P. 2054-2058.
138. Hossain S. M. Preparation of effective lithium-ion sieve from sludge-generated TiO_2 / S. M. Hossain, I. Ibrahim, Y. Choo, G. Naidu, L. Tijing, J. Kim, H. K. Shon // *Desalination*. – 2022. – Vol. 525. – P. 115491.
139. Li, X. Amorphous TiO_2 -Derived Large-Capacity Lithium Ion Sieve for Lithium Recovery / X. Li, L. Chen, Y. Chao, W. Chen, J. Luo, J. Xiong, F. Zhu, X. Chu, H. Li, W. Zhu // *Chemical Engineering & Technology*. – 2020. – Vol. 43(9). – P. 1784-

1791.

140. Greil, R. Water as a Sustainable Leaching Agent for the Selective Leaching of Lithium from Spent Lithium-Ion Batteries / R. Greil, J. Chai, G. Rudelstorfer, S. Mitsche, S. Lux // ACS Omega. – 2024. – Vol. 9, Iss. 7. – P. 7806–7816.

141. Волкова, Т. С. Исследование возможности очистки раствора хлорида лития от примесей сорбционным методом / Т. С. Волкова, В. В. Рудских // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92(8). – С. 1021-1029.

142. Kiefer, R. Sorption of heavy metals onto selective ion-exchange resins with aminophosphonate functional groups / R. Kiefer, W. H. Höll // Industrial & engineering chemistry research. – 2001. – Vol. 40(21). – P. 4570-4576.

143. Милютин, В. В. Получение высокочистого карбоната лития с использованием комплексообразующих ионитов / В. В. Милютин, Н. А. Некрасова, В. В. Рудских, Т. С. Волкова // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93(4). – С. 540-544.

144. Cheremisina, O.V. Sorption recovery of gallium and aluminum from alkaline solutions on an AN-31 anion exchanger / O. V. Cheremisina, M. A. Ponomareva, V. N. Sagdiev // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2017. – Vol. 58(4). – P. 365-372.

145. Чистяков, А. А. Сорбция алюмината из щелочных растворов на анионите D-403 / А. А. Чистяков, Д. Э. Чиркст // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85(11). – С. 137-2141.

146. Hertz, J. T. Magnetism and structure of Li_xCoO_2 and comparison to Na_xCoO_2 / T. J. Hertz, Q. Huang, T. McQueen, T. Klimczuk, J. W. G. Bos, L. Viciu, R. J. Cava // Physical Review B. – 2008. – Vol. 77(075119). – P. -1-12.

147. ТУ 6-09-3728-83. Литий углекислый х.ч., ч (Литий карбонат) : технические условия : утв. 1983 г. : срок действия с 01.09.1984 до 31.08.1989. – Москва : [б. и.], 1983. – 26 с.

148. Кордик, В. О. Выщелачивание смеси катодных материалов отработанных литий-ионных аккумуляторов / В. О. Кордик, Ю. В. Соколова // Цветные металлы. – 2025. – № 8. – С. 28–35.

149. Kapustin, A. E. Inorganic anion exchangers / A. E. Kapustin // Russian Chemical Reviews. – 1991. – Т. 60. – №. 12. – С. 1398.

150. Рябцев, А. Д. 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 ученой степени доктора технических наук / Рябцев Александр Дмитриевич. Томский политехнический университет. – Томск, 2011. – 42 с.

151. Zamora, F. Modelling the Adsorption of p-Nitrophenol by the Boyd Method in Conjunction with the Finite Element Method / F. Zamora, E. Sabio, S. Román, C. M. González-García, B. Ledesma // Adsorption Sci. & Technology. – 2010. – Vol. 28, Iss. 8/9. – P. 671–687.

152. Giles, C. H. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids / C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith // Journal of the Chemical Society. – 1960. – P. 3973–3993.

153. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. – 1976. – Vol. 32 (5). – P. 751–767.

154. Schmid, R. A new table of the thermodynamic quantities of ionic hydration: values and some applications (enthalpy–entropy compensation and Born radii) / R. Schmid, A. M. Miah, V. N. Sapunov // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2000. – Vol. 2 (1). – P. 97–102

155. Киреев, В. А. Краткий курс физической химии : учебник / В. А. Киреев. – 5-е изд., перераб. и доп. – Москва : Химия, 1978. – 620 с.

156. Harper, C. A. Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites / C. A. Harper. – 4th ed. – New York : McGraw-Hill, 2002. – 800 p.

157. ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в

действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 17.07.91 № 1260 : взамен ГОСТ 19807-74 : дата введения 1992-07-01 / разработан Министерством авиационной промышленности СССР. – Москва : Издательство стандартов, 1991. – 9 с.

158. ГОСТ 5632–2014 Нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. – Введ. 2015-01-01. – Москва : Стандартинформ, 2014. – 57 с.

159. ASTM A240/A240M-22. Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2022.

160. ГОСТ 9.908–85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости: межгосударственный стандарт : дата введения 01.01.87 : с Изменением № 1, утвержденным в октябре 1989 г. (ИУС 2–90) // Межгосударственная стандартизация. – Москва : Стандартинформ, 1985. – 17 с.

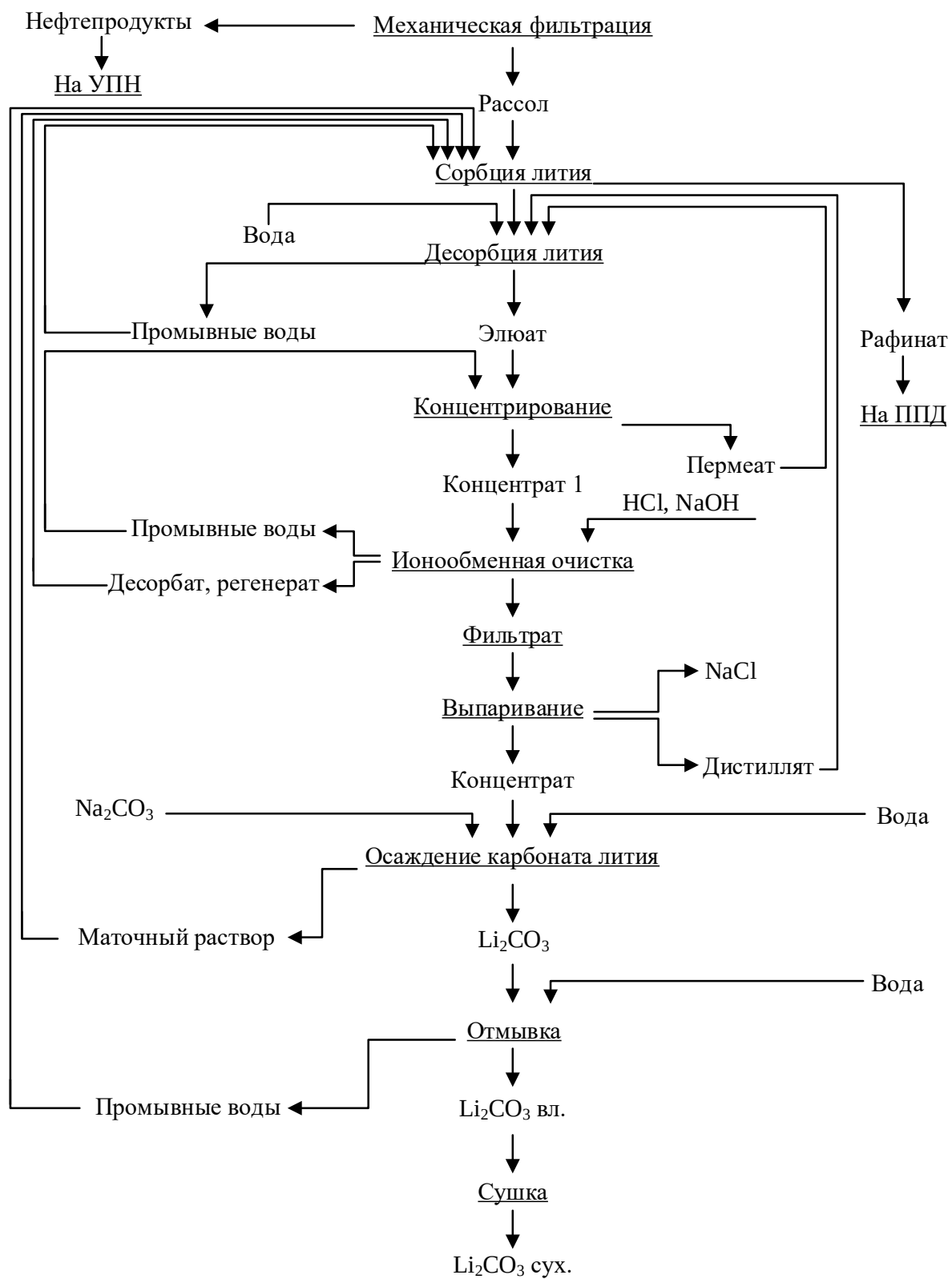
161. Sim, J. H. Corrosion behavior induced by LiCl-KCl in type 304 and 316 stainless steel and copper at low temperature / J. H. Sim, Y. S. Kim, I. J. Cho // Nuclear Engineering and Technology. – 2017. – Vol. 49 (4). – P. 769–775.

162. Maurice, V. Current developments of nanoscale insight into corrosion protection by passive oxide films / V. Maurice, P. Marcus // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2018. – Vol. 22 (4). – P. 156–167.

163. Рудских В.В. Разработка технологии выделения высокочистых соединений лития из водно-хвостовых растворов установок утилизации литиевых водородсодержащих материалов : дис. ... канд. техн. наук : 2.6.8. – Москва ; Озерск, 2022. – 137 с.

Приложение А

Принципиальная технологическая схема получения карбоната лития из рассола



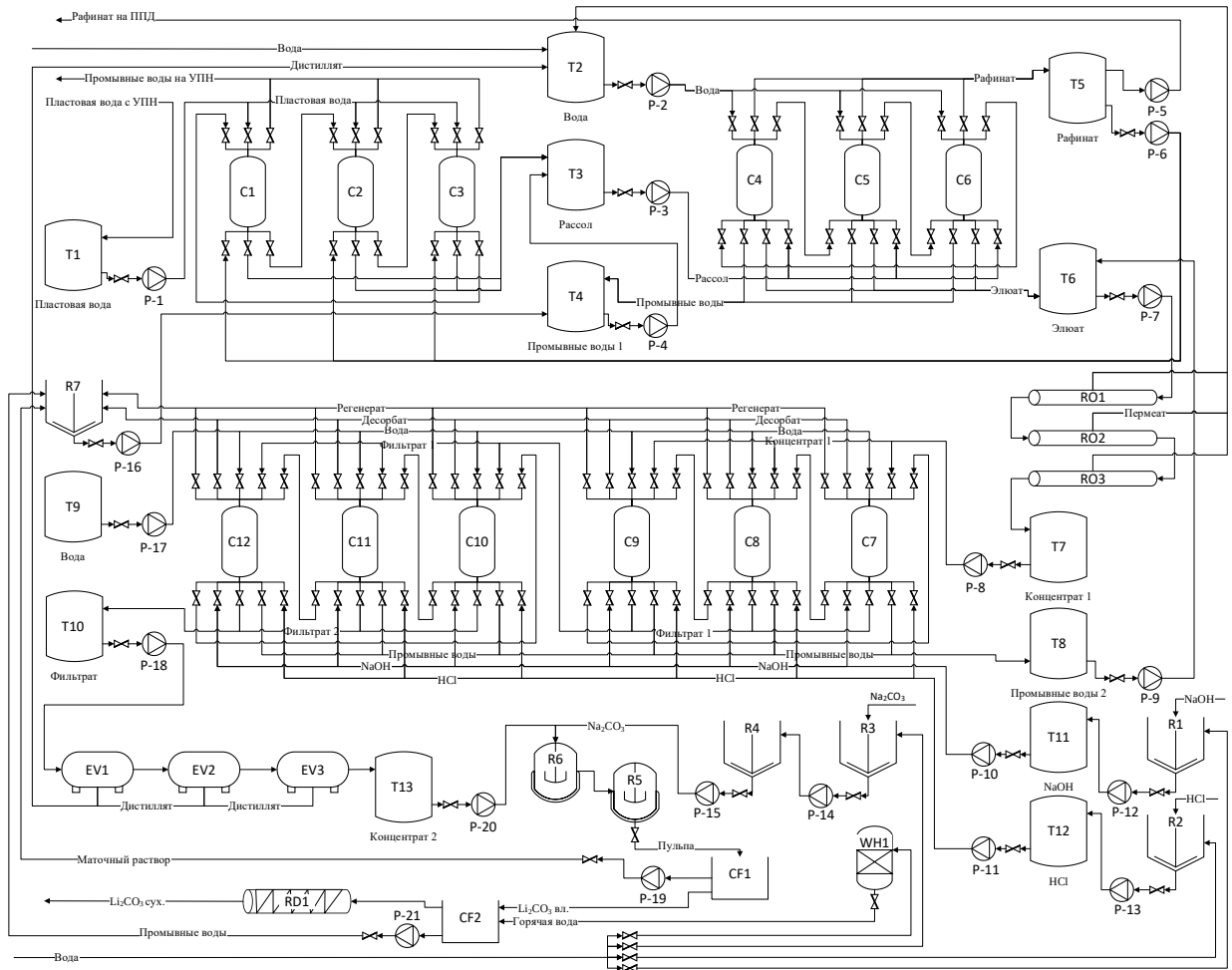
Приложение Б

Материальный баланс процесса получения карбоната лития из рассола

Стадия процесса	Входной поток							Выходной поток						
	Продукт	Часовой	Ед, изм	Конц, Li	Ед, изм	Масса Li	Ед, изм	Продукт	Часовой	Ед, изм	Конц, Li	Ед, изм	Масса Li	Ед, изм
Сорбция лития	Рассол	100,0	м³/ч	242	мг/дм³	24,2	кг/ч	Рафинат	127,8	м³/ч	10	мг/дм³	1,3	кг/ч
	Оборотная вода	63,3	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч	Элюат	61,8	м³/ч	407	мг/дм³	25,1	кг/ч
	Маточный раствор	1,2	м³/ч	1170	мг/дм³	1,4	кг/ч							
	Десорбат	1,8	м³/ч	110	мг/дм³	0,2	кг/ч							
	Регенерат	1,8	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч							
	Пром, воды Li₂CO₃	0,3	м³/ч	2073	мг/дм³	0,6	кг/ч							
	Пром, воды десорбции	1,8	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч							
	Вода	19,3	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч							
	HCl (36 %)	0,0	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч							
	Итого	189,6			мг/дм³	26,5	кг/ч	Итого	189,6	м³/ч			26,5	кг/ч
Концентрирование	Элюат	61,8	м³/ч	407	мг/дм³	25,1	кг/ч	Концентрат	3,2	м³/ч	9062	мг/дм³	29,3	кг/ч
	Пром, воды сорбции	1,8	м³/ч	2266	мг/дм³	4,2	кг/ч	Пермеат (об, Вода)	60,4	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	
	Итого	63,6				29,3	кг/ч	Итого	63,6				29,3	кг/ч
Ионообменная очистка	Концентрат	3,2	м³/ч	9062	мг/дм³	29,3	кг/ч	Очищ. концентрат	3,2	м³/ч	7714	мг/дм³	24,9	кг/ч
	Вода	7,0	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч	Пром, воды сорбции	1,8	м³/ч	2266	мг/дм³	4,2	кг/ч
	HCl (36 %)	0,2	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч	Десорбат	1,8	м³/ч	110	мг/дм³	0,2	кг/ч
	NaOH	0,1	т/ч	0	%	0,0	кг/ч	Пром, воды десорбции	1,8	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч
		0,0						Регенерат	1,8	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч
	Итого	10,6				29,3	кг/ч	Итого	10,6				29,3	кг/ч
Выпаривание	Очищ. концентрат	3,2	м³/ч	7714	мг/дм³	24,9	кг/ч	Концентрат	0,3	м³/ч	79890	мг/дм³	24,6	кг/ч
		0,0						NaCl	0,0	т/ч	1	%	0,3	кг/ч
		0,0						Дистиллят (об, Вода)	2,9	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч
	Итого	3,2				24,9	кг/ч	Итого	3,3				24,9	кг/ч
Осаждение карбоната лития	Концентрат	0,3	м³/ч	79890	мг/дм³	24,6	кг/ч	Маточный раствор	1,2	м³/ч	1170	мг/дм³	1,4	кг/ч
	Na₂CO₃	0,2	т/ч	0	%	0,0	кг/ч	Li₂CO₃	0,1	т/ч	19	%	22,6	кг/ч
	Вода (на отм, Li₂CO₃)	0,3	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч	Промывные воды	0,3	м³/ч	2073	мг/дм³	0,6	кг/ч
	Вода (на р-р Na₂CO₃)	0,8	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч		0,0					
	Итого	1,6				24,6	кг/ч	Итого	1,6				24,6	кг/ч

Приложение В

Аппаратурно-технологическая схема установки для получения карбоната лития из рассола



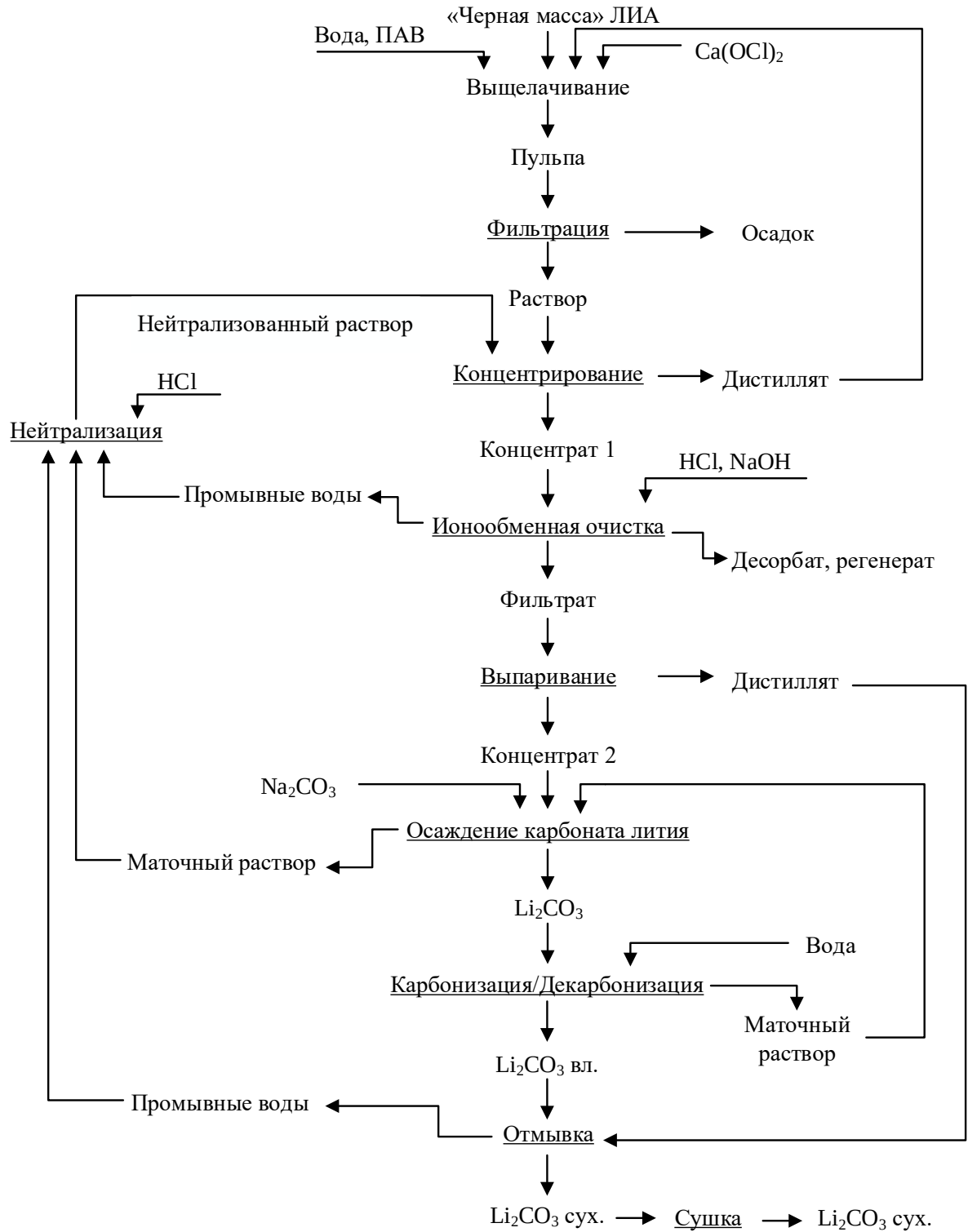
Приложение Г

Перечень и характеристики основного оборудования опытно-промышленной установки получения карбоната лития из рассола

Поз.	Название аппарата	Назначение	Материал
C1-C3	Фильтрующая колонна (диатомит)	Очистка рассола от взвесей и нефтепродуктов	ПП
C4-C6	Сорбционная колонна	Сорбция Li	ПП
T1	Емкость	Прием рассола	ПП
T2	Емкость	Прием воды	ПП
T3	Емкость	Сбор очищенного от взвесей рассола	ПП
T4	Емкость	Сбор промывной воды сорбции Li	ПП
T5	Емкость	Сбор рафината	ПП
T6	Емкость	Сбор литиевого элюата	ПП
RO1-RO3	Мембраны обратного осмоса	Концентрирование Li элюата	Полимер
C7-C9	Ионообменная колонна	Ионообменная очистка Li элюата от ионов Ca, Mg	ПП
C10-C12	Ионообменная колонна	Ионообменная очистка Li элюата от ионов BO_3^{3-}	ПП
T7		Сбор концентрата 1	ПП
T8	Емкость	Сбор промывных вод ионообменной очистки	ПП
T9	Емкость	Прием воды	ПП
T10	Емкость	Сбор очищенного от ионов от Ca, Mg, BO_3^{3-} концентрата	ПП
T11	Емкость	Сбор 2 М раствора NaOH	ПП
T12	Емкость	Сбор 2 М раствора HCl	ПП
T13	Емкость	Сбор упаренного Li концентрата	
EV1-EV3	Вакуумно-выпарной аппарат	Упаривание Li концентрата	AISI 316
R1	Реактор	Приготовление 2 М раствора NaOH	ПП
R2	Реактор	Приготовление 2 М раствора HCl	ПП
R3-R4	Реактор	Приготовление 2 М раствора Na_2CO_3	ПП
R5-R6	Реактор	Осаждение Li_2CO_3	AISI 316
R7	Реактор	Нейтрализация маточного раствора осаждения Li_2CO_3	ПП
WH1	Емкость нагрева воды	Промывка Li_2CO_3	AISI 316
CF1-CF2	Центрифуга	Фильтрация Li_2CO_3	AISI 316
RD1	Сушильный аппарат	Сушка Li_2CO_3	AISI 316
P-1-P-21	Насос диафрагменный	Перекачка технологических растворов	Полимер

Приложение Д

Принципиальная технологическая схема получения карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов



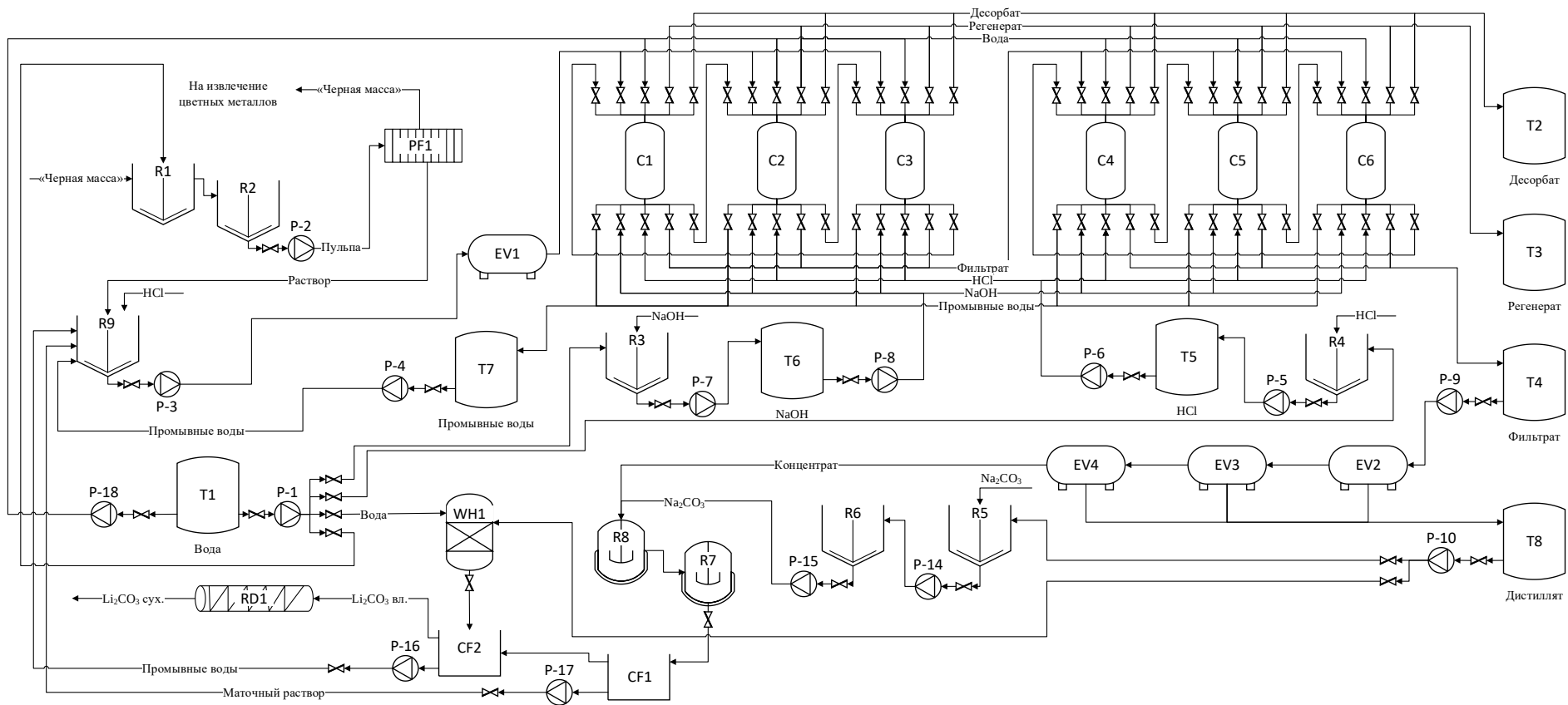
Приложение Е

Материальный баланс процесса получения карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов

Стадия процесса	Входной поток							Выходной поток						
	Продукт	Часо- вой	Ед. изм	C _{Li}	Ед. изм	m _{Li}	Ед. изм	Продукт	Часо- вой	Ед. изм	C _{Li}	Ед. изм	m _{Li}	Ед. изм
Водное выщелачивание	Черная масса	1,0	т/ч	3	%	31,5	кг/ч	Раствор	22,0	м³/ч	1027	мг/дм³	22,6	кг/ч
	Вода (дистиллят)	22,0	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч	Осадок	1,0	кг/ч	1	%	8,9	кг/ч
	Ca(OCl) ₂	0,1	т/ч	0	%	0,0	кг/ч							
	SLS	0,1	т/ч	0	%	0,0	кг/ч							
	Итого	23,2				31,5	кг/ч	Итого	23,0				31,5	кг/ч
Концентрирование	Раствор	22,0	м³/ч	1027	мг/дм³	22,6	кг/ч	Концентрат 1	2,9	м³/ч	12184	мг/дм³	35,6	кг/ч
	Пром. Воды сорбц.	2,6	м³/ч	3046	мг/дм³	8,0	кг/ч	Дистиллят	24,9	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч
	Нейтрализ. Р-р	3,2	м³/ч	1537	мг/дм³	4,9	кг/ч					мг/дм³		
	Итого	27,9	м³/ч		мг/дм³	35,6	кг/ч	Итого	27,9	м³/ч			35,6	кг/ч
Ионообменная очистка	Концентрат 1	2,9	м³/ч	12184	мг/дм³	35,6	кг/ч	Рафинат	2,9	м³/ч	9155	мг/дм³	26,7	кг/ч
	HCl (36 %)	0,4	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч	Пром. воды сорбц.	2,6	м³/ч	3303	мг/дм³	8,7	кг/ч
	NaOH	0,3	т/ч	0	%	0,0	кг/ч	Десорбаты	2,6	м³/ч	45	мг/дм³	0,1	кг/ч
	Вода	10,0	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч	Регенраты	2,6	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч
								Пром воды реген.	2,6	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч
	Итого	13,6				35,6	кг/ч	Итого					35,6	кг/ч
Осаждение карбоната лития	Концентрат 2	0,3	м³/ч	85663	мг/дм³	23,3	кг/ч	Li ₂ CO ₃ тех.	0,1	кг/ч	19	%	22,7	кг/ч
	Na ₂ CO ₃	0,2	т/ч	0	%	0,0	кг/ч	Маточный р-р. 1	1,4	м³/ч	1404	мг/дм³	2,0	кг/ч
	Маточный р-р. 2	0,9	м³/ч	1625	мг/дм³	1,4	кг/ч							
	Итого	1,3	м³/ч			24,7	кг/ч	Итого	1,6	м³/ч		мг/дм³	24,7	кг/ч
Карбонизация/ декарбонизация	Li ₂ CO ₃ тех.	0,1	кг/ч	19	%	22,7	кг/ч	Li ₂ CO ₃ влажн.	0,1	кг/ч	19	%	18,5	кг/ч
	Вода	2,8	м³/ч	0	%	0,0	кг/ч	Маточный р-р. 2	2,6	м³/ч	1625	мг/дм³	4,2	кг/ч
	Итого	3,0	м³/ч			22,7	кг/ч	Итого	2,7	м³/ч		мг/дм³	22,7	кг/ч
Промывка	Li ₂ CO ₃ влажн.	0,1	кг/ч	19	%	18,5	кг/ч	Li ₂ CO ₃ сух.	0,1	м³/ч	19	%	18,0	кг/ч
	Вода	0,2	м³/ч	0	%	0,0	кг/ч	Пром. воды отм.	0,2	м³/ч	2073	мг/дм³	0,5	кг/ч
	Итого	0,3				18,5	кг/ч	Итого	0,3				18,5	кг/ч
Нейтрализация	Маточный р-р. 1	1,2	м³/ч	1404	мг/дм³	1,6	кг/ч	Нейтрализ. Р-р	3,2	м³/ч	1537	мг/дм³	4,9	кг/ч
	Пром. воды отм.	0,2	м³/ч	2073	мг/дм³	0,5	кг/ч							
	HCl (36 %)	0,0	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч							
	Вода	0,0	м³/ч	0	мг/дм³	0,0	кг/ч							
	Маточный р-р. 2	1,7	м³/ч	1625	мг/дм³	2,8	кг/ч							
	Итого	3,2				4,9	кг/ч	Итого	3,2				4,9	кг/ч

Приложение Ж

Аппаратурно-технологическая схема установки для получения карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов



Приложение И

Перечень и характеристики основного оборудования опытно-промышленной
установки получения карбоната лития из «черной массы» литий-ионных
аккумуляторов

Поз.	Название аппарата	Назначение	Материал
R1-R2	Реактор	Выщелачивание «черной массы»	ПП
PF1	Пресс-фильтр	Фильтрация пульпы выщелачивания	Полимер
EV1	Вакуумно-выпарной аппарат	Упаривание раствора выщелачивания	AISI 316
C1-C3	Сорбционная колонна	Анионообменная очистка	ПП
C4-C6	Сорбционная колонна	Катионообменная очистка	ПП
T1	Емкость	Прием воды	ПП
T2	Емкость	Сбор десорбата	ПП
T3	Емкость	Сбор регенерата	ПП
T4	Емкость	Сбор фильтрата	ПП
T5	Емкость	Сбор 2 М раствора HCl	ПП
T6	Емкость	Сбор 2 М раствора NaOH	ПП
R3	Реактор	Приготовление 2 М раствора NaOH	ПП
R4	Реактор	Приготовление 2 М раствора HCl	ПП
T7	Емкость	Сбор промывных вод ионообменной очистки	ПП
T8	Емкость	Сбор дистиллята	ПП
EV2-EV4	Вакуумно-выпарной аппарат	Упаривание концентрата 1	
R5-R6	Реактор	Приготовление 2М раствора Na_2CO_3	ПП
R7-R8	Реактор	Осаждение Li_2CO_3	AISI 316
WH1	Емкость нагрева воды	Промывка Li_2CO_3	AISI 316
CF1-CF2	Центрифуга	Фильтрация Li_2CO_3	AISI 316
RD1	Сушильный аппарат	Сушка Li_2CO_3	AISI 316
R9	Реактор	Нейтрализация маточного раствора осаждения Li_2CO_3	ПП
P-1-P-18	Насос диафрагменный	Перекачка технологических растворов	Полимер

Приложение К**Акт о внедрении научных результатов**

УТВЕРЖДАЮ

Директор по науке АО «АРДМ»

 Д.А. Кондруцкий

Дата « 10 » ноября 2025 г.

АКТ

О внедрении научных результатов кандидатской диссертации
Алейникова Сергея Александровича
по научной специальности 2.6.2 «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов»

Комиссия в составе:

- Яруллин. Н.Р. Руководитель программ проектов
- Корнев П.В. Руководитель лаборатории

Составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Разработка гидрометаллургической технологии извлечения лития из первичного и вторичного сырья», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в «Разработке технологии получения карбоната лития батарейного сорта» в деятельности АО «АРДМ», а именно:

- результаты коррозионных испытаний и рекомендации по выбору конструкционных материалов;
- методика проведения лабораторных исследований;
- технологическая схема и режимы сорбционного извлечения лития из пластовых вод;
- технические решения по ионообменной очистке литиевого концентрата;

Заключение об эффективности:

Использование указанных результатов диссертационного исследования позволяет:

- извлекать до 95% лития из высокоминерализованных рассолов сложного состава;
- получать карбонат лития с долей основного вещества до 99.5%;
- оптимизировать технологические режимы извлечения лития;
- подбирать конструкционные материалы для технологического оборудования.

По результатам совместных разработок получено 4 патента.

Члены комиссии:

Руководитель программ проектов

Руководитель лаборатории




Яруллин. Н.Р.

Корнев П.В.