

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО КАРБОНАТА ЛИТИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ИОНИТОВ

© В. В. Милютин¹, Н. А. Некрасова¹, В. В. Рудских², Т. С. Волкова²

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),
119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

² Производственное объединение «Маяк» (ФГУП «ПО «Маяк»),
456780, Челябинская обл., г. Озерск, пр. Ленина, д. 31
E-mail: vmilyutin@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 марта 2018 г.
После доработки 31 октября 2019 г.
Принята к публикации 21 февраля 2020 г.

Изучена сорбция ряда щелочноземельных и цветных металлов (Ca, Mg, Cu, Ni и Zn) на ионообменных смолах различных классов из растворов гидрокарбоната и хлорида лития. Показано, что максимальные значения статической обменной емкости наблюдаются при сорбции из раствора LiHCO₃ на иминокарбоксильных ионитах Amberlite IRC 748 (Rohm and Haas, США), Purolite S930 (Purolite, Великобритания) и AXIONIT 3S (АО «Аксион РДМ», Россия). При сорбции из раствора LiCl с pH 1.4 сорбционная емкость всех исследованных сорбентов снижается в 3–7 раз. Проведена сорбционная очистка раствора LiHCO₃ от примесей Na, K, Ca, Mg, Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu и Zn в динамических условиях с использованием иминокарбоксильного сорбента AXIONIT 3S. Показано, что на стадии сорбции происходит глубокая очистка раствора LiHCO₃ от примесей Ca, Cu и Zn. Предложен метод получения высокочистого карбоната лития, включающий стадии ионообменной очистки раствора LiHCO₃ на иминокарбоксильном сорбенте и термического разложения очищенного раствора при температуре кипения с получением осадка карбоната лития. Получен карбонат лития с содержанием основного вещества 99.90 ± 0.05 мас%.

Ключевые слова: литий карбонат; очистка; сорбция; иониты

DOI: 10.31857/S0044461820040088

Литий и его соединения широко используются при производстве химических источников тока, электронных и лазерных устройств, в металлургии при производстве алюминия и специальных лигатур, в ядерной энергетике, медицине и других отраслях науки и техники [1]. Основными источниками получения лития являются литийсодержащие руды (сподумен, лепидолит, петалит и др.), а также природное гидроминеральное сырье (рапы соленых озер, подземные воды). Получаемые при переработке данных видов сырья литийсодержащие полупродукты, как правило, не удовлетворяют требованиям конечного потребителя по содержанию примесей и нуждаются в дальнейшей очистке.

Основными примесями в первичных концентратах лития являются природные спутники лития—щелочные и щелочноземельные металлы, магний, крем-

ний и др. Примеси железа, а также цветных (никеля, хрома, меди, цинка и др.) металлов попадают в литийсодержащие растворы при контакте последних с материалами технологического оборудования.

Одним из наиболее распространенных методов концентрирования и очистки солей лития является метод карбонизации [2]. Способ основан на образовании хорошо растворимого гидрокарбоната лития — LiHCO₃ при обработке растворов LiOH газообразным диоксидом углерода. При нагревании раствора LiHCO₃ происходит его разложение с образованием осадка карбоната лития. Данный метод позволяет отделить карбонат лития от большей части солей щелочных металлов, очистка от примесей соединений других металлов протекает значительно хуже. Это связано с тем, что некоторые щелочноземельные и цветные металлы могут находиться в растворах

гидрокарбоната лития в виде растворимых солей (магний, кальций), а также в виде ограниченно растворимых карбонатных или гидрокарбонатных комплексов (никель, медь, цинк). Наиболее прочные карбонатные комплексы (константа устойчивости $pK_{уст}$ 8.6) образует медь.*

Для очистки растворов солей лития от ионов щелочноземельных и цветных металлов может быть применен сорбционный метод с использованием неорганических сорбентов и органических ионообменных смол. С этой целью испытывали различные типы неорганических сорбентов: гранулированный двойной гидроксид алюминия-лития [3], оксигидраты титана и марганца [4–6]. Наиболее перспективным для очистки лития представляется использование органических ионитов, в качестве которых использовали сульфокатиониты, хелатные сорбенты [7–9]. Однако до сих пор не было проведено систематического изучения различных ионообменных материалов для очистки растворов солей лития от широкого спектра примесей с целью выбора наиболее перспективного материала для получения солей лития высокой степени чистоты.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности сорбционной очистки солей лития от примесей щелочноземельных и цветных металлов для получения карбоната лития высокой степени чистоты.

Экспериментальная часть

Сорбционное поведение примесей щелочноземельных и цветных металлов изучали в растворах LiHCO_3 и LiCl . Раствор LiHCO_3 готовили путем пропускания тока газообразного диоксида углерода через раствор LiOH концентрацией ~ 1 моль \cdot дм^{-3} в течение 2 ч до достижения pH 8.2–8.3. Раствор LiCl готовили растворением реактива квалификации ч.д.а. в дистиллированной воде.

Исходные растворы для сорбции из однокомпонентных по примесям растворов готовили следующим образом: в раствор LiHCO_3 или LiCl вносили растворы CaCl_2 , MgCl_2 , CuCl_2 , NiCl_2 или ZnCl_2 до достижения концентрации по металлу примерно 0.005 моль \cdot дм^{-3} . Затем растворы перемешивали, выдерживали в течение 24 ч и фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента».

Многокомпонентный по примесям раствор готовили путем добавления в раствор LiHCO_3 свежесожденных гидроксидов магния, алюминия, титана, хро-

ма, марганца, железа, никеля, меди, цинка, активной кремниевой кислоты $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и растворов NaOH , KOH и Ca(OH)_2 до достижения концентрации по каждому металлу примерно 0.1 г \cdot дм^{-3} . Полученную смесь выдерживали при периодическом перемешивании в течение 3 сут и фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента».

Эксперименты по извлечению примесей металлов проводили в статических и динамических условиях. Эксперименты в статических условиях проводили путем встряхивания навески воздушно-сухого сорбента с фиксированным объемом раствора в течение 48 ч. После установления равновесия жидкую фазу отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента». В фильтрате определяли концентрацию сорбируемого иона. По полученным результатам рассчитывали значения статической обменной емкости (СОЕ) по формуле

$$\text{СОЕ} = \frac{(c_0 - c_p)V_p}{m_c},$$

где c_0 , c_p — исходная и равновесная концентрации металла в растворе (ммоль \cdot см^{-3}), V_p — объем жидкой фазы (см^3), m_c — масса сорбента (г).

Для получения статистически достоверных результатов проводили не менее трех параллельных измерений.

Концентрацию индивидуальных ионов Ca , Mg , Cu , Ni и Zn в растворах определяли объемным комплексонометрическим методом** путем титрования 0.05 моль \cdot дм^{-3} раствором Трилона Б с использованием индикатора мурексида (Ca , Cu , Ni) и эриохрома черного (Mg , Zn). Концентрацию ионов лития в растворе LiHCO_3 определяли объемным кислотно-основным титрованием с использованием 0.2 моль \cdot дм^{-3} раствора HCl и индикатора бромфенолового синего. Содержание лития и примесных ионов в многокомпонентных растворах определяли методом масс-спектрометрии с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Perkin Elmer NexIon 300X.

Анализ содержания основного вещества в очищенном карбонате лития проводили путем растворения навески массой около 0.5 г, взвешенной с точностью до 0.0001 г в избытке титрованного раствора соляной кислоты с последующим титрованием избытка кислоты 0.2 моль \cdot дм^{-3} раствором NaOH . Содержание примесей в очищенном карбонате лития проводили

* Подчайнова В. Н., Симанова Л. Н. Медь (Аналитическая химия элементов). М.: Наука, 1990. С. 19–20.

** Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. С. 159–259.

Таблица 1
Характеристика исследованных сорбентов

Марка сорбента	Тип сорбента	Функциональные группы	Полная обменная емкость, мг-экв·см ⁻³	Фракционный состав, мм	Производитель
ТОКЕМ 308	Сильнокислотный сульфокатионит	–SO ₃ H	1.90	0.2–0.3	НПО «ТОКЕМ», Россия, г. Кемерово
ТОКЕМ 200	Слабокислотный карбоксильный катионит	–COOH	4.3	0.3–1.6	То же
Purolite S930	Иминокарбоксильный катионит	–N(CH ₂ COOH) ₂	1.5 (по меди)	0.4–1.0	«Purolite», Великобритания
Amberlite IRC 748	Иминокарбоксильный катионит	–N(CH ₂ COOH) ₂	≥1.35	0.50–0.65	«Rohm and Haas», США
AXIONIT 3S	Иминокарбоксильный катионит	–N(CH ₂ COOH) ₂	1.3–1.4	0.3–0.8	АО «Аксион РДМ», Россия, г. Пермь

после растворения точной навески образца в растворе соляной кислоты квалификации ос.ч. методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием прибора Perkin Elmer NexIon 300X. Изученные сорбенты (табл. 1) перед началом испытаний последовательно обрабатывали в статических условиях раствором азотной кислоты концентрацией 3 моль·дм⁻³ в течение 24 ч, дистиллированной водой и раствором ~1 моль·дм⁻³ LiHCO₃, pH 8.2. Затем сорбенты промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 60°C до постоянной массы.

Обсуждение результатов

Значения статической обменной емкости сорбентов по примесным металлам (Ca, Cu, Ni и Zn) определяли при сорбции из раствора 1.2 моль·дм⁻³ LiHCO₃, pH 8.2. Исходная концентрация ионов Ca, Cu, Ni и Zn — 0.0023, 0.0021, 0.0031 и 0.00275 моль·дм⁻³ со-

ответственно. Соотношение твердой и жидкой фаз (т:ж) = 1:400, время контакта — 48 ч.

Максимальными сорбционными характеристиками по отношению к ионам меди, никеля, цинка и кальция в растворе LiHCO₃ обладают иминокарбоксильные хелатные сорбенты Amberlite IRC 748, Purolite S930 и AXIONIT 3S (табл. 2).

В табл. 3 приведены результаты сорбционной очистки раствора LiCl, подкисленного соляной кислотой для предотвращения гидролиза ионов Cu, Ni и Zn. Исходная концентрация примесных металлов ~0.005 моль·дм⁻³. Емкость исследованных ионитов при сорбции из солянокислых растворов LiCl резко снижается по всем примесным металлам. Это свидетельствует о том, что растворы LiHCO₃ являются предпочтительной средой для проведения сорбционного аффинажа.

Для проверки эффективности сорбционной очистки для получения высококачественного карбоната лития были проведены укрупненные лабораторные испыта-

Таблица 2

Значения статической обменной емкости исследованных сорбентов по Ca, Cu, Ni и Zn при сорбции из раствора 1.2 моль·дм⁻³ LiHCO₃, pH 8.2

Марка сорбента	СОЕ, ммоль·г ⁻¹			
	Ca	Cu	Ni	Zn
ТОКЕМ 200	0.79	<0.01	0.69	0.10
ТОКЕМ 308	0.67	0.29	<0.01	0.08
Purolite S930	0.65	0.72	0.82	0.12
Amberlite IRC 748	0.78	0.78	0.88	0.19
AXIONIT 3S	0.75	0.70	0.95	0.16

Таблица 3

Значения статической обменной емкости исследованных сорбентов по Ca, Mg, Cu, Ni и Zn при сорбции из раствора 1.2 моль·дм⁻³ LiCl, pH 1.4

Марка сорбента	СОЕ, ммоль·г ⁻¹				
	Ca	Mg	Cu	Ni	Zn
ТОКЕМ 200	0.11	0.16	0.06	0.06	0.07
ТОКЕМ 308	<0.01	0.19	0.09	0.10	0.02
Purolite S930	0.05	0.11	0.25	0.05	0.06
Amberlite IRC 748	0.11	0.16	0.27	0.07	0.09

ния. С этой целью был приготовлен раствор LiHCO₃ концентрацией 1.2 моль·дм⁻³, pH 8.2, содержащий примеси Na, K, Ca, Mg, Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu и Zn, по методике, описанной выше. При помощи перистальтического насоса Longerpump (КНР) раствор пропускали с постоянной скоростью 40 см³·ч⁻¹ через пластиковую колонку внутренним диаметром 14 мм, заполненную иминокарбоксильным сорбентом AXIONIT 3S в литиевой форме. Объем сорбента в колонке — 20 см³. Фильтрат после колонки собирали и анализировали на содержание сорбируемых компонентов. Всего через колонку было пропущено 4.2 дм³ раствора.

Полученные результаты (табл. 4) показывают, что в исходном растворе в растворимом виде в значимых количествах присутствуют примеси Na, K, Ca, Si, Cr, Cu и Zn. Остальные примеси находятся в растворе LiHCO₃ в нерастворимом виде и отделяются на стадии фильтрации. Результаты химического анализа фильтратов после колонки с сорбентом AXIONIT 3S показывают, что на стадии сорбционной очистки происходит глубокая очистка раствора LiHCO₃ от примесей Ca, Cu и Zn, что полностью соответствует результатам статических экспериментов. При сорбции на иминокарбоксильном ионите не наблюдается очистки от щелочных металлов (натрия и калия). Также практически не происходит удаления примесей хрома и кремния. Это связано, по-видимому, с тем, что в данной среде эти компоненты находятся в несорбируемой форме, вероятно, в виде коллоидов.

Для получения карбоната лития, который является исходным материалом для синтеза большинства соединений лития, очищенный на колонке раствор помещали в емкость из нержавеющей стали, нагревали до кипения и упаривали примерно в 2 раза. Выпавший осадок карбоната лития отфильтровывали на вакуумном нутч-филт্রে и тщательно промывали на филт্রে горячей (70–80°C) дистиллированной водой. Промытый осадок карбоната лития переносили в кварцевый стакан и высушивали на воздухе при температуре 110–130°C до постоянной массы.

Анализ содержания основного вещества показал, что полученный продукт содержит 99.90 ± 0.05 мас% карбоната лития. Содержание примесей в полученном образце карбоната лития, определенное методом масс-спектрометрии, составило (мас%): 0.008 — Na, 0.004 — K, 0.03 — Ca, 0.004 — Mg, 0.005 — Al, 0.005 — Si, 0.01 — Ti, 0.001 — Cr, 0.0002 — Mn, 0.003 — Fe, 0.001 — Ni, 0.0007 — Cu, 0.05 — Zn.

Представленные результаты показывают, что на стадии термического разложения раствора LiHCO₃ происходит глубокая очистка карбоната лития от примесей Na, K, Si и Cr, которые остаются в жидкой фазе и не загрязняют готовый продукт — карбонат лития.

Всего было получено 72.3 г карбоната лития, что составляет около 56% от его количества в исходном растворе. Потери лития с растворами связаны с относительно высокой растворимостью карбоната лития в воде. При проведении процесса очистки в промышленном масштабе маточные растворы и фильтраты могут быть использованы в качестве оборотных и

Таблица 4

Химический состав исходного и очищенного раствора LiHCO₃

Раствор	Массовая концентрация, мг·дм ⁻³													
	Li	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Исходный	5780	49	<0.1	<0.1	65	24	1.0	<0.1	17	<0.1	<0.1	<0.1	20	9.2
Очищенный	5670	47	<0.1	<0.1	58	23	<0.1	<0.1	16	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

возвращены в начало процесса на стадию карбонизации или ионообменной очистки.

Выводы

В результате проведенных экспериментов установлено, что для глубокой очистки растворов гидрокарбоната лития от примесей щелочноземельных и цветных металлов (Ca, Mg, Cu, Ni и Zn) наиболее эффективным является сорбционный метод с использованием комплексообразующих иминокрбосильных ионитов различных марок (Amberlite IRC 748, Purolite S930, AXIONIT 3S). Для очистки растворов гидрокарбоната лития от примесей Na, K, Si и Sr, которые не удаляются на стадии сорбционной очистки, использован метод термического разложения очищенного раствора LiHCO_3 при температуре кипения с последующим отделением и промывкой образовавшегося осадка карбоната лития. Проведение выщепречисленных операций позволяет получить карбонат лития с содержанием основного вещества не менее 99.90 ± 0.05 мас%.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0067-2019-008).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Милютин Виталий Витальевич, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7023-2980>

Некрасова Наталья Анатольевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5503-5225>

Волкова Татьяна Сергеевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0560-3041>

Рудских Вячеслав Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1797-5950>

Список литературы

- [1] Кулифеев В. К., Миклушевский В. В., Ватулин И. И. Литий. М.: МИСиС, 2006. С. 8–12.
- [2] Пат. РФ 2243157 (опубл. 2004). Способ получения особочистого карбоната лития.
- [3] Менджерес Л. Т., Коцупало Н. П., Исупов В. П., Рябцев А. Д. Сорбционные свойства термически активированного гидроксида алюминия по отношению к ионам лития // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 1. С. 30–34 [Menzheres L. T., Kotsupalo N. P., Isupov V. P., Ryabtsev A. D. Sorption properties of thermally activated aluminum hydroxide with respect to lithium ions // Russ. J. Appl. Chem. 2000. V. 73. N 1. P. 30–34].
- [4] Бортун А. М., Хайнаков С. А. Закономерности сорбции катионов лития неорганическими сорбентами // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 1. С. 1160–1163.
- [5] Вольхин В. В., Погодина О. А., Леонтьева Г. В. Нестехиометрические соединения на основе оксидов марганца(III, IV) со структурой типа бернессита // ЖОХ. 2002. Т. 72. № 2. С. 189–194 [Vol'khin V. V., Pogodina O. A., Leont'eva G. V. Nonstoichiometric compounds based on manganese(III, IV) oxides with the birnessite structure // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. N 2. P. 173–177. <https://doi.org/10.1023/A:1015453013910>].
- [6] Саенко Е. В., Леонтьева Г. В., Вольхин В. В., Кольшикин А. С. Изменение состава и свойств литий-марганцевой шпинели при ее функционировании в циклическом режиме сорбции и десорбции ионов лития // ЖНХ. 2007. Т. 52. № 8. С. 1399–1404 [Saenko E. V., Leont'eva G. V., Vol'Khin V. V., Kolyshkin A. S. Variation of the composition and properties of lithium manganese oxide spinel in lithiation-delithiation cycles // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. T. 52. N 8. C.1312–1316. <https://doi.org/10.1134/S0036023607080256>].
- [7] Пат. РФ 2232714 (опубл. 2004). Способ очистки хлорида лития.
- [8] Волкова Т. С., Рудских В. В., Дзевелло К. А. Влияние значения pH раствора на коэффициенты распределения лития и примесных элементов на стадии сорбции // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 10. С. 1322–1327 [Volkova T. S., Rudskikh V. V., Dzevello K. A. Influence of pH on distribution coefficients of lithium and impurity elements in sorption // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 10. P. 1642–1646. <https://doi.org/10.1134/S1070427216100128>].
- [9] Lee I.-H., Kuan Y.-Ch., Chern J.-M. Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange // J. Chin. Inst. Chem. Eng. 2007. V. 38. P. 71–84. <https://doi.org/10.1016/j.jcice.2006.11.001>