

На правах рукописи

Атаев Давид Русланович

**АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЛИТИЯ СВЕЖЕОСАЖДЕННЫМ
ГИДРОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ
МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД ХЛОРИДНОГО ТИПА**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Махачкала 2012

Работа выполнена в Институте проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН и на кафедре аналитической и фармацевтической химии ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Рамазанов Арсен Шамсудинович

Официальные оппоненты: Алиев Амиль Ризванович,
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник
Института физики ДНЦ РАН

Хентов Виктор Яковлевич,
доктор химических наук, профессор
кафедры общей и неорганической
химии Южно-Российского
государственного технического
университета (Новочеркасского
политехнического института)

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Астраханский
государственный университет»

Защита состоится 23 марта 2012 года в 14 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.053.06 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата химических наук в ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет» по адресу:

367001, Махачкала, ул. Гаджиева 43а, химический факультет, аудитория 28.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет» по адресу:

367001, Махачкала, ул. Батырая 1.

Автореферат разослан 21 февраля 2012 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Гасанова Х.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В связи с бурным ростом литиевой экономики (к 2020 г. спрос на литий может увеличиться до 300 тыс. т в пересчете на Li_2CO_3) и отсутствием в настоящее время добычи соединений лития на территории Российской Федерации возникает необходимость в разработке способов извлечения лития из гидроминерального сырья, в которых сосредоточены 78 % природных запасов лития. Эффективным методом извлечения лития из водных растворов является адсорбция с использованием в качестве сорбентов алюминийсодержащих материалов, в том числе активного гидроксида алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Несмотря на то, что адсорбция лития активным $\text{Al}(\text{OH})_3$ исследуется в течение длительного времени, однако результаты разных авторов не во всем согласуются, а в некоторых случаях и противоречат друг другу.

Проблемы, возникающие при определении оптимальных условий адсорбции ионов лития из природных минерализованных вод различными алюминийсодержащими материалами, связаны, главным образом, со сложным характером самих объектов исследования: зависимостью их адсорбционных свойств от способа получения, обуславливающего характер дефектности структуры и состояние поверхности; необходимостью селективного концентрирования и отделения ионов лития от макрокомпонентов природных вод - ионов натрия, калия, магния и кальция.

Цель работы заключалась в изучении влияния различных физико-химических факторов на адсорбцию Li^+ свежееосажденным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из геотермальных минерализованных вод хлоридного типа и в разработке схемы переработки литий-алюминиевого концентрата (ЛАК) на соли лития.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- изучен элементный состав геотермальной воды Берикейского месторождения;
- исследованы закономерности адсорбции Li^+ свежееосажденным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из геотермальной воды Берикейского месторождения;
- изучено влияние способа получения $\text{Al}(\text{OH})_3$ на физико-химические свойства получаемого ЛАК;
- исследованы состав, структура и свойства ЛАК, выделенного из геотермальной воды;
- предложена схема переработки ЛАК на соли лития.

Научная новизна. Установлены закономерности адсорбции Li^+ свежееосажденным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из геотермальных минерализованных вод

хлоридного типа. Выявлена зависимость адсорбционной активности $Al(OH)_3$ по ионам Li^+ от природы исходной соли алюминия.

Методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа, элементного анализа, определения удельной поверхности и пористости установлено влияние термообработки на состав, структуру и свойства ЛАК, выделенного из природной воды.

Практическое значение работы. Приведенные в работе результаты могут быть использованы в качестве научных основ адсорбционного метода извлечения лития из природных и техногенных литийсодержащих вод.

Полученные результаты могут быть использованы при проведении занятий по дисциплинам «Адсорбция на твердых телах», «Химия и физика поверхностных явлений», а также при выполнении дипломных работ.

На защиту выносятся теоретические и экспериментальные результаты по:

- исследованию закономерностей адсорбции Li^+ на свежесаженном $Al(OH)_3$ из геотермальной воды хлоридного типа;
- влиянию способа получения $Al(OH)_3$ на его физико-химические свойства;
- исследованию состава, структуры и свойства получаемого ЛАК;
- разработке схемы переработки ЛАК на соли лития.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы химии и нефтехимии: наука, образование, производство, экология» (Махачкала, 2008); на IV Международной научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследование, инновации и технологии» (Астрахань, 2010); на III школе молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна: Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов (Махачкала, 2010); на IV школе молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна: Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов (Махачкала, 2011); на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011).

Личный вклад автора. Все экспериментальные результаты получены автором лично. Анализ полученных результатов, их теоретическая интерпретация осуществлялись совместно с руководителем.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 научных работ: в том числе 2 статьи в журналах из перечня ВАК, 4 статьи и 1 тезисы докладов в материалах международных и Российских конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающей 130

источников. Работа изложена на 105 страницах машинописного текста, содержит 26 рисунков и 14 таблиц.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 09-03-96506 р_юг_а) и Минобрнауки РФ (Госконтракты №14.740.11.0803 и № 16.552.11.7018) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе изложены литературные данные о литии и его соединениях и применении данного элемента в различных отраслях. Описаны сырьевые источники лития и известные способы извлечения лития из гидроминерального сырья. Подробно рассматривается структура двойного гидроксида алюминия и лития (ДГАЛ) и способы его переработки.

Во второй главе приведены данные об объектах и методах исследования.

Объектами исследования являлись модельные растворы, геотермальная минерализованная вода Берикейского месторождения (БМ) Республики Дагестан, свежесажженный $Al(OH)_3$ и литий-алюминиевый концентрат (ЛАК), выделенный из природной воды.

Синтез $Al(OH)_3$ осуществляли при 293 ± 1 К взаимодействием эквимольных растворов соли алюминия и гидроксида натрия. Опыты по адсорбции проводили в статических условиях при термостатировании и постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Степень адсорбции (α , %) лития определяли как разность исходной и остаточной концентрации ионов Li^+ пламенным атомно-эмиссионным методом на ААС-3 (Германия).

Осадок ЛАК, в зависимости от поставленной задачи использовали в виде свежесажженного, либо подвергнутого температурной обработке при 373-823 К. Гидротермальной обработке ЛАК с целью экстракции лития подвергали в аппарате Сокслета.

Термогравиметрические исследования ЛАК проводили на приборе марки NETZSCH STA 409 PC/PG в токе.

Фазовый состав ЛАК определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu. Для поиска соответствующих фаз в образце использовалась программа Search match из комплекта программ Shimadzu.

Исследования микроструктуры и химического состава поверхности ЛАК проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO

1450 (Carl Zeiss, Германия), оснащенного энерго-дисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводником Si – (Li) детектором EDX INCA Energy фирмы Oxford Instruments. Микрофотографии ЛАК получали в режиме вторичной электронной эмиссии при ускоряющем напряжении до 20 кэВ.

Измерение удельной поверхности образцов ЛАК, удельного объема пор и распределения пор по размерам осуществляли с помощью прибора «СОРБИ-MS» (разработчик и производитель ЗАО «МЕТА» г. Новосибирск) путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью (ГСО 7912-2001 с аттестованным значением удельной поверхности $76 \text{ м}^2/\text{г}$). В качестве газа-адсорбата использовали азот газообразный особой чистоты (ГОСТ 9293-74). В качестве газа-носителя – газообразный гелий высокой чистоты по ТУ 0271-001-45905715-02.

ИК-спектры пропускания твердых образцов регистрировали на спектрометре Vertex 70 в области $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$.

Третья глава посвящена результатам исследования и их обсуждению.

Закономерности адсорбции ионов лития свежесажленным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из геотермальной минерализованной воды хлоридного типа

Изучение влияния pH на величину адсорбции Li^+ свежесажленным $\text{Al}(\text{OH})_3$ показало, что оптимальным значением pH является 8,5 – 9,5 (рис. 1).

В связи с тем, что природные воды с высоким содержанием Li^+ обычно имеют Cl-Na, Cl-Na-Ca, Cl-Na-Mg состав, а их минерализация изменяется в пределах от 50 до 340 г/дм^3 , изучено влияния NaCl , CaCl_2 и MgCl_2 на адсорбцию Li^+ свежесажленным $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Влияние NaCl на систему $\text{LiCl}-\text{Al}(\text{OH})_3$ иллюстрируется изотермами адсорбции лития $\text{Al}(\text{OH})_3$ из водных растворов NaCl различной молярности (рис. 2). Из приведенных изотерм следует, что с увеличением концентрации

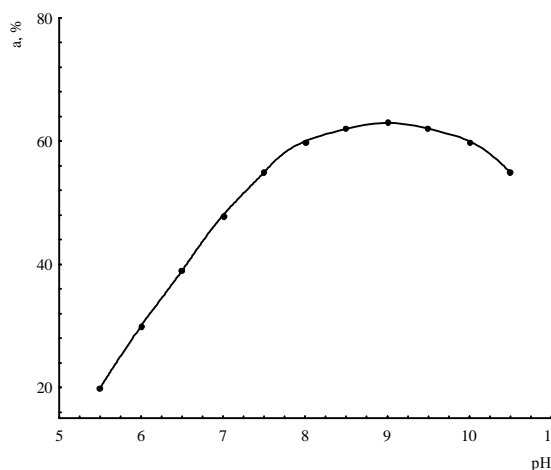


Рис. 1. Зависимость степени адсорбции Li^+ свежесажленным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из 1,5 М раствора NaCl от pH.

фонового раствора изотерма располагается выше и молярное отношение 1:2, к которому стремится LiCl и $\text{Al}(\text{OH})_3$ достигается при более низких равновесных концентрациях лития.

Зависимость адсорбции Li^+ свежесажженным $\text{Al}(\text{OH})_3$ от концентрации фонового электролита лучше описывается изотермой Ленгмюра.

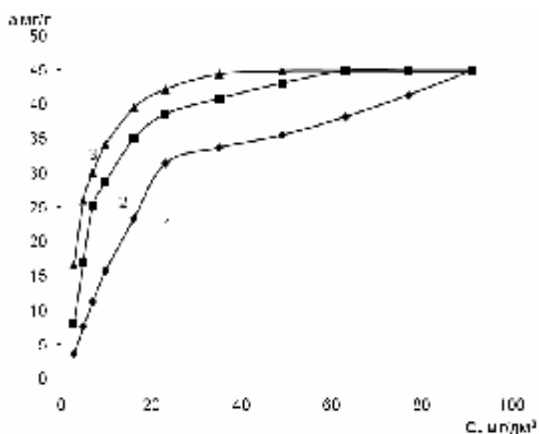


Рис. 2. Изотермы адсорбции Li^+ свежесажженным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из растворов NaCl различной молярности: 1-1 М, 2-2 М, 3-4М.

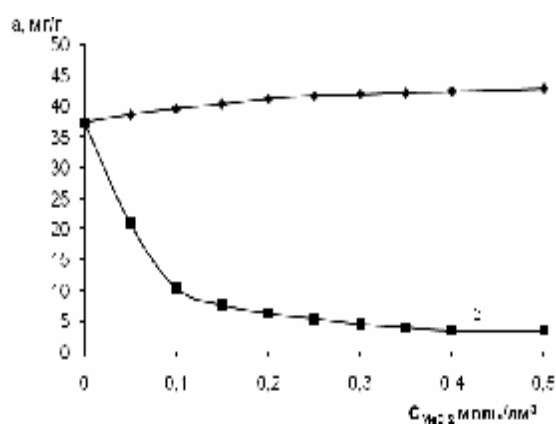


Рис. 3. Влияние CaCl_2 (1) и MgCl_2 (2) на степень адсорбции Li^+ свежесажженным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из 2 М растворов NaCl .

Исследование влияния CaCl_2 и MgCl_2 на адсорбцию Li^+ свежесажженным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из 2 М раствора хлорида натрия показало (рис. 3), что введение CaCl_2 в систему $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{Al}(\text{OH})_3$, способствует повышению (кривая 1), а введение MgCl_2 (кривая 2) – понижению степени адсорбции Li^+ , т.е. Mg^{2+} конкурируют с Li^+ .

Установлено, что зависимость степени адсорбции Li^+ свежесажженным $\text{Al}(\text{OH})_3$ от температуры носит экстремальный характер. С повышением минерализации хлоридного раствора максимум на кривой $\alpha=f(T)$ смещается

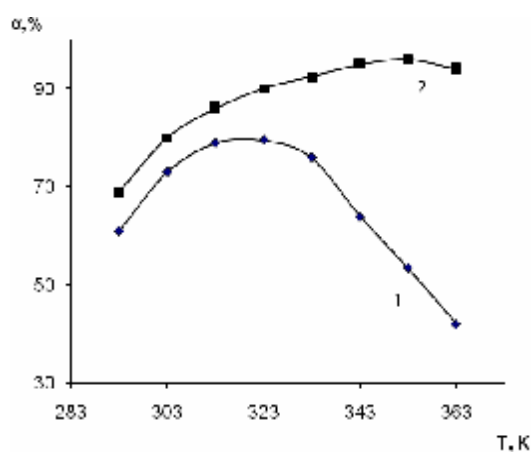


Рис. 4. Зависимость степени сорбции Li^+ свежесажженным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из геотермальной воды БМ (1) и сконцентрированной геотермальной воды БМ (2), от температуры.

в сторону высоких температур (рис. 4). Это объясняется тем, что в системе одновременно протекают два процесса: хемосорбция Li^+ и кристаллизация аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$, последний приводит к потере адсорбционных свойств. С повышением температуры скорость обоих процессов увеличивается, а с увеличением концентрации фонового электролита увеличивается степень хемосорбции Li^+ .

Из температурных зависимостей, используя уравнение:

$$\ln K_p = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT,$$

где K_p – коэффициент распределения, рассчитаны термодинамические функции сорбции Li^+ на $\text{Al}(\text{OH})_3$ из исходной и сконцентрированной до минерализации 324 г/дм^3 БВ, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1. Термодинамические функции адсорбции Li^+ на $\text{Al}(\text{OH})_3$ из исходной и сконцентрированной геотермальной воды

Термодинамическая функция		Из исходной воды	Из сконцентрированной воды
ΔH^0 , кДж·моль ⁻¹		32,0741	34,4782
ΔS^0 , кДж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹		0,1665	0,1800
ΔG^0 , кДж·моль ⁻¹	293К	-16,7221	-18,2589
	303К	-18,3875	-20,0588
	313К	-20,0529	-21,7183
	323К	-	-21,8587
	333К	-	-23,3837
	343К	-	-25,0491
	353К	-	-26,7145

Там же приведены значения свободной энергии адсорбции ΔG^0 , рассчитанные по уравнению: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$.

Положительные значения ΔH^0 и уменьшение ΔG^0 с увеличением температуры, свидетельствуют о том, что адсорбция Li^+ на $\text{Al}(\text{OH})_3$ из геотермальной воды более предпочтительна при повышенных температурах.

Изучена зависимость степени адсорбции Li^+ на $\text{Al}(\text{OH})_3$ из БВ от количества введенного сорбента при температурах 294 и 323 К (табл. 2).

Из экспериментальных данных следует, что для практически полного извлечения Li^+ из геотермальной БВ необходимо ввести $\text{Al}(\text{OH})_3$ из расчета на 1 моль Li^+ в растворе 4 моля $\text{Al}(\text{OH})_3$ при 294 К и 5 молей при 323 К.

Таблица 2. Зависимость степени сорбции Li^+ свежесажженным $\text{Al}(\text{OH})_3$ из исходной и сконцентрированной геотермальной воды от количества введенного сорбента ($\text{pH}=9,0\pm 0,1$; $\tau=60$ мин.; $V=100$ cm^3)

Расход $\text{Al}(\text{OH})_3$ в молях на 1 моль LiCl растворе	Степень извлечения Li^+ из раствора, %		Мольное отношение $\text{LiCl}:\text{Al}(\text{OH})_3$ в осадке	
	294 К	323 К	294 К	323 К
Минерализация воды – 69 г/дм ³ , LiCl – 0,238 г/дм ³				
1,0	34,5	21,4	1:2,9	1:2,8
2,0	65,7	52,2	1:3,0	1:3,0
2,5	76,0	69,8	1:3,3	1:3,6
3,0	88,2	82,9	1:3,4	1:3,6
3,5	94,0	87,5	1:3,7	1:4,0
4,0	96,7	91,4	1:4,2	1:4,3
5,0	98,2	94,9	1:5,0	1:5,3
6,0	98,9	95,3	1:5,9	1:6,3
7,0	99,1	95,8	1:7,1	1:7,4
8,0	99,4	96,2	1:8,4	1:8,4
Минерализация воды – 324 г/дм ³ , LiCl – 0,614 г/дм ³				
1,0	43,5	50,4	1:2,3	1:2,0
2,0	80,0	86,4	1:2,5	1:2,3
2,5	93,5	97,5	1:2,7	1:2,6
3,0	99,0	100,0	1:3,1	1:3,0
4,0	100,0	100,0	1:4,0	1:4,0
5,0	100,0	100,0	1:5,0	1:5,0
6,0	100,0	100,0	1:6,3	1:6,3
7,0	100,0	100,0	1:7,1	1:7,1
8,0	100,0	100,0	1:8,3	1:8,3

Для воды, сконцентрированной до минерализации 324 г/дм³, расход сорбента, обеспечивающего степень извлечения лития более 97 % при 323 К, составляет, 2,5 моля $\text{Al}(\text{OH})_3$ на один моль Li^+ в растворе. При этом степень извлечения и соответственно содержание Li^+ в твердой фазе полученном при температуре 323 К выше чем при 294 К.

Зависимость адсорбционной активности $\text{Al}(\text{OH})_3$ по Li^+ от основности гидроксохлорида алюминия

Изучена зависимость адсорбционной емкости $\text{Al}(\text{OH})_3$ по Li^+ от основности гидроксохлорида алюминия (ГОХА). Для чего проведены опыты с использованием реагентов, полученных растворением свежесажженного $\text{Al}(\text{OH})_3$ в недостаточном по стехиометрии количестве HCl .

Таблица 3. Зависимость степени извлечения Li^+ из геотермальной воды свежесажженным $\text{Al}(\text{OH})_3$ от основности ГОХА (pH-9,0±0,1; τ=60 мин.; T=294 К)

ГОХА	pH	m	α, %
AlCl_3	1,9	0,33	69,5
AlOHCl_2	2,7	0,50	63,2
$\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3$	3,1	0,67	37,7
$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$	3,3	1,0	21,6
$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$	3,8	2,0	3,5

Из данных табл. 3 следует, что с увеличением модуля основности (m) ГОХА степень извлечения Li^+ свежесажженным $\text{Al}(\text{OH})_3$ существенно падает.

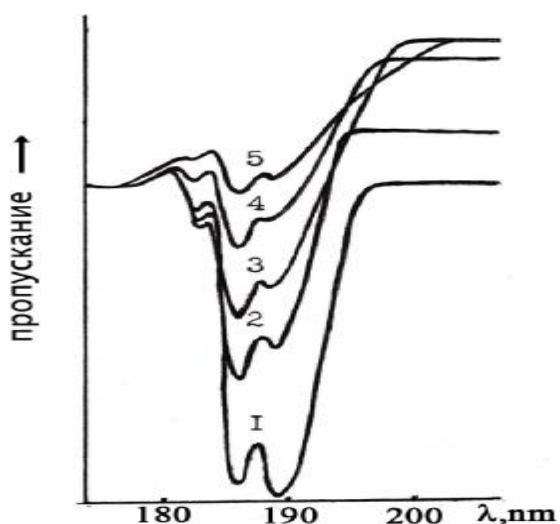


Рис. 5. УФ – спектры пропускания 1 М по Al^{3+} растворов гидроксохлоридов алюминия: AlCl_3 – 1; AlOHCl_2 - 2; $\text{Al}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3$ - 3; $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ - 4; $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ – 5.

Это, по-видимому, связано с состоянием ионов Al^{3+} в исходном реагенте. Из УФ спектров пропускания 1 М растворов по Al^{3+} образцов ГОХА (рис. 5) следует, что с увеличением основности и pH образца (табл. 3) изменяется соотношение интенсивностей полос 189,5 и 187 нм, которые относятся к электронным переходам связей Al-Cl и Al-O соответственно.

Кроме того, в ряду AlCl_3 - $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ уменьшается оптическая плотность частиц в растворе. Известно, что в водных растворах при $\text{pH} < 3$ Al^{3+} присутствует в виде акваионов $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ и при подщелачивании полимеризуется с образованием высокоосновных гидроксокомплексов: AlOHCl_2 в растворе

димеризован, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – тетрамер $[\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}]_4$, а $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ – полимер. Следовательно, при гидролизе средних и слабоосновных солей Al^{3+} образуется $\text{Al}(\text{OH})_3$ неупорядоченного строения, с большой активной поверхностью, структурные особенности которого обеспечивают повышенную адсорбционную емкость по Li^+ .

Влияние температуры, концентрации фонового электролита и времени на процесс старения $\text{Al}(\text{OH})_3$

Исследование зависимости адсорбционной активности $\text{Al}(\text{OH})_3$ от времени выдержки в 1,5 и 4,0 М растворах NaCl проводили в интервале температур 295-323 К с использованием в качестве реагента осадителя NaOH . Из экспериментальных данных, представленных на рис. 6 видно, что с повышением температуры и времени выдержки осадка в маточном растворе адсорбционная активность $\text{Al}(\text{OH})_3$ резко падает. Сохранению изначальной адсорбционной активности $\text{Al}(\text{OH})_3$ в течение длительного времени не способствует увеличение концентрации NaCl в растворе, т.е. ионы Na^+ для $\text{Al}(\text{OH})_3$ не являются «консервирующими» примесями.

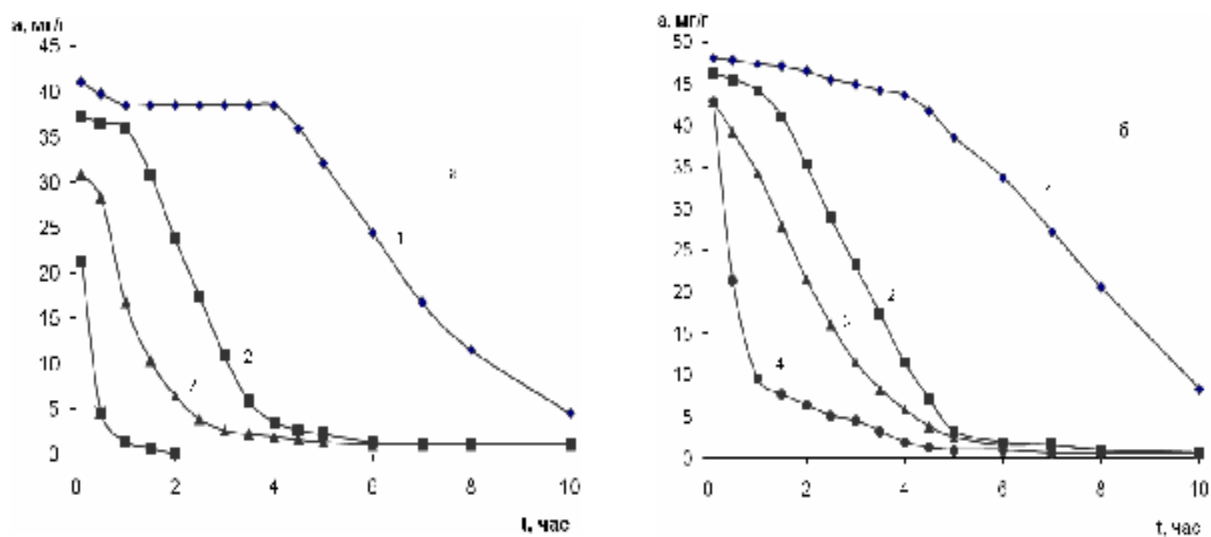


Рис. 6. Зависимость адсорбционной активности $\text{Al}(\text{OH})_3$ от времени выдержки в 1,5 М (а) и 4 М (б) растворах NaCl при различных температурах: 295 К – 1; 303 К – 2; 313 К – 3; 323 К – 4.

Методом ИК спектроскопии изучен процесс старения свежесозданного $\text{Al}(\text{OH})_3$. Из обзорных ИК спектров промышленного и свежесозданного $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис.7) видно, что при качественном сходстве этих спектров, проявляющемся в наличии ИК полос поглощения в области $3600\text{-}3200\text{ см}^{-1}$ и в интервале частот $1200\text{-}300\text{ см}^{-1}$, они в количественном отношении существенно отличаются.

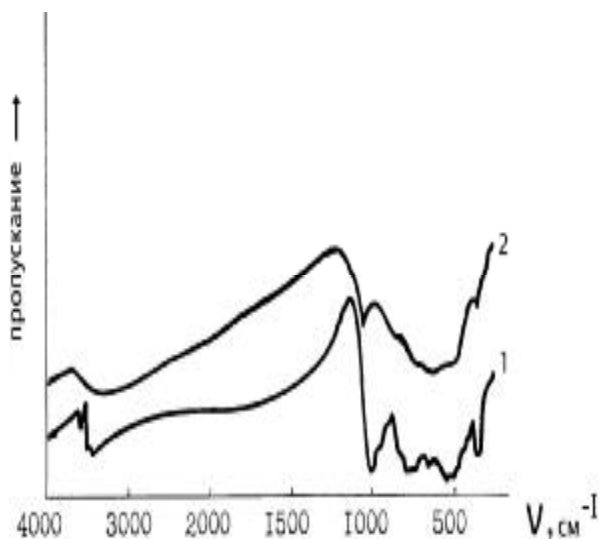


Рис. 7. ИК-спектр поглощения $\text{Al}(\text{OH})_3$: промышленного (1) и синтезированного (2).

Прежде всего, область валентных колебаний связей О-Н ($3600\text{-}3200\text{ см}^{-1}$) показывает наличие в спектре промышленного $\text{Al}(\text{OH})_3$ несколько максимумов: 3600 см^{-1} , 3500 см^{-1} , 3440 см^{-1} , 3360 см^{-1} , что отражает наличие в соответствующем соединении нескольких «наборов» гидроксильных групп, находящихся в неадекватных силовых окружениях. В отличие от промышленного, в ИК спектре свежесажженного $\text{Al}(\text{OH})_3$ в области валентных колебаний О-Н группы регистрируется широкая полоса с максимумом при 3300 см^{-1} . При этом большая подверженность интенсивности этой полосы временному фактору (уменьшение интенсивности со временем), позволяет предположить, что она в значительной мере обусловлена колебаниями гидроксильных групп «несвязанной воды», которая легко может быть удалена. В интервале частот ($1200\text{-}250\text{ см}^{-1}$) наблюдается ряд интенсивных перекрывающихся полос ИК поглощения, которые могут быть отнесены к колебаниям различного типа (валентные, деформационные, крутильные) связей Al-O-H. Колебание с максимумом при 1060 см^{-1} в спектре синтезированного $\text{Al}(\text{OH})_3$ относится к колебанию связи Al-O. Эта же полоса в спектре промышленного $\text{Al}(\text{OH})_3$ сдвинута в сторону меньших волновых чисел и имеет сходную волновую структуру, что может быть связано с влиянием водородных связей, а также с наличием различных типов О-Н групп. Ряд дополнительных максимумов в ИК спектре промышленного $\text{Al}(\text{OH})_3$, вероятнее всего, обусловлены также переходами, связанными с внутримолекулярными колебаниями и решеточными колебаниями. Отсутствие таковых полос в ИК спектре свежесажженного ГОА свидетельствует о несовершенстве его структуры в смысле наличия дальнего порядка.

ИК спектр $\text{Al}(\text{OH})_3$, зарегистрированный сразу после синтеза (рис.8, кривая 1), обнаруживает широкую бесструктурную полосу в области $1200\text{-}250\text{ см}^{-1}$ и интенсивное поглощение в интервале $3600\text{-}3000\text{ см}^{-1}$, обусловленное большим содержанием воды в исходном соединении. В последующем с течением времени интенсивность полосы О-Н колебаний уменьшается и одновременно вырисовывается структура полос, отвечающих другим внутримолекулярным колебаниям. Так, например, через 6 часов (рис. 8, кривая 2) отчетливо начинает проявляться полоса, соответствующая колебанию Al-O (приблизительно 1060 см^{-1}), а также низкочастотная полоса, обусловленная деформационными колебаниями связей Al-O-H ($480\text{-}500\text{ см}^{-1}$). Последующая регистрация ИК спектра через 24 часа (рис. 8, кривая 3) обнаруживает значительное выявление структуры отдельных полос при частотах, характерных для кристаллогидрата гидроксида алюминия.

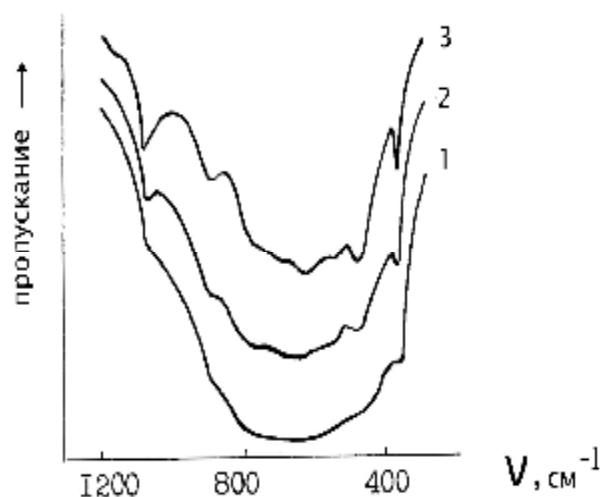


Рис. 8. ИК-спектр поглощения синтезированного $\text{Al}(\text{OH})_3$: 1 – спектр записан сразу после синтеза; 2 – через 6 ч; 3 – через 24 ч.

Таким образом, результаты ИК измерений показывают, что свежесозданный $\text{Al}(\text{OH})_3$ представляет собой некую изотропную смесь отдельных частичек $\text{Al}(\text{OH})_3$ с большим содержанием их координирующих молекул воды. Со временем идет процесс дегидратации, который сопровождается структурными изменениями исходного соединения, что приводит к потере адсорбционной способности $\text{Al}(\text{OH})_3$ по отношению к Li^+ .

Зависимость физических свойств литий-алюминиевого концентрата от способа формирования активного $\text{Al}(\text{OH})_3$

Основным недостатком способов, основанных на извлечении Li^+ из растворов действием растворимых алюминий содержащих реагентов, является то, что образующийся ЛАК выделяется в виде осадка с неудовлетворительными седиментационными и фильтрационными свойствами, что практически исключает возможность использования данных способов в гидрометаллургии лития.

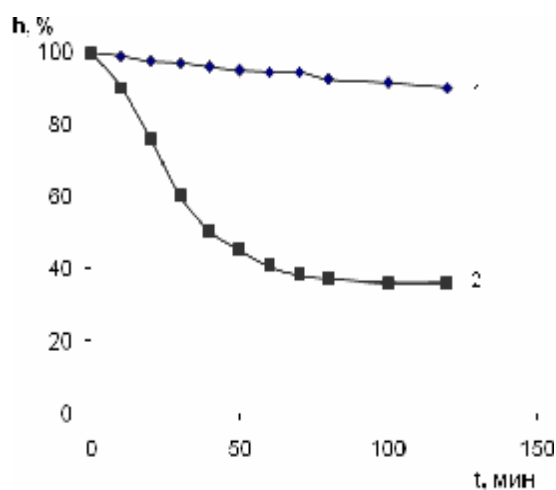


Рис. 9. Зависимость скорости седиментации ЛАК от способа получения: 1 – метод «приливания»; 2 – метод «сливания».

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 9 и в табл.4 следует, что ЛАК, полученный методом «приливания» к раствору $AlCl_3$ раствора $NaOH$, характеризуется крайне неудовлетворительными седиментационными и фильтрационными свойствами.

Применение метода «сливания» одновременно обоих растворов в реакционный сосуд дало возможность получить осадок с улучшенными свойствами против показателей, достигаемых при применении метода «приливания»: скорость седиментации увеличивается в 12 раз (рис. 9), объем конечного отстоя осадка уменьшился в 2 раза, а K_f увеличился в 4 раза (табл.4).

Таблица 4. Зависимость коэффициента фильтрации и объема конечного отстоя осадка от способа получения концентрата

№	Способ получения осадка	$K_f \cdot 10^5, \text{см/с}$	Объем конечного отстоя осадка, %
1.	Метод «приливания»	0,4	44,4
2.	Метод «сливания»	1,6	22,5

Состав, структура, свойства и схема переработки литийалюминиевого концентрата на соли лития

При формировании в многокомпонентной природной воде ЛАК, имеющий аморфную природу, захватывает значительное количество маточного раствора (влажность 60-80 %) и выделяется в виде осадка переменного состава. В этой связи изучен состав, структура и свойства ЛАК с целью его переработки на товарные соли лития.

Объектом исследований являлся ЛАК, полученный из геотермальной высокоминерализованной литийсодержащей воды Берикейского месторождения Республики Дагестан. Предварительно ЛАК промывали дистиллированной водой при $J : T = 5$, фильтровали на нутч-филт্রে, сушили при 373-378 К до постоянной массы, затем истирали в агатовой ступке до

зернистости порядка несколько мкм.

Из результатов термического анализа ЛАК следует, что на кривой ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) наблюдаются три эндотермического эффекта (рис. 10): пик с максимумом при $134,2^{\circ}\text{C}$ относится к удалению адсорбированной воды, пики с максимумами при $296,1$ и $366,3^{\circ}\text{C}$ связаны с потерей конституционной воды в ходе дегидратации различных фаз гидроксида алюминия. Потеря массы ЛАК за счет удаления адсорбированной воды составляет $6,84\%$ (рис.10, кривая ТГ), суммарная потеря массы за счет удаления конституционной воды составляет $19,59\%$. Всего потеря в массе ЛАК при нагревании до 1000°C составляет $30,4$.

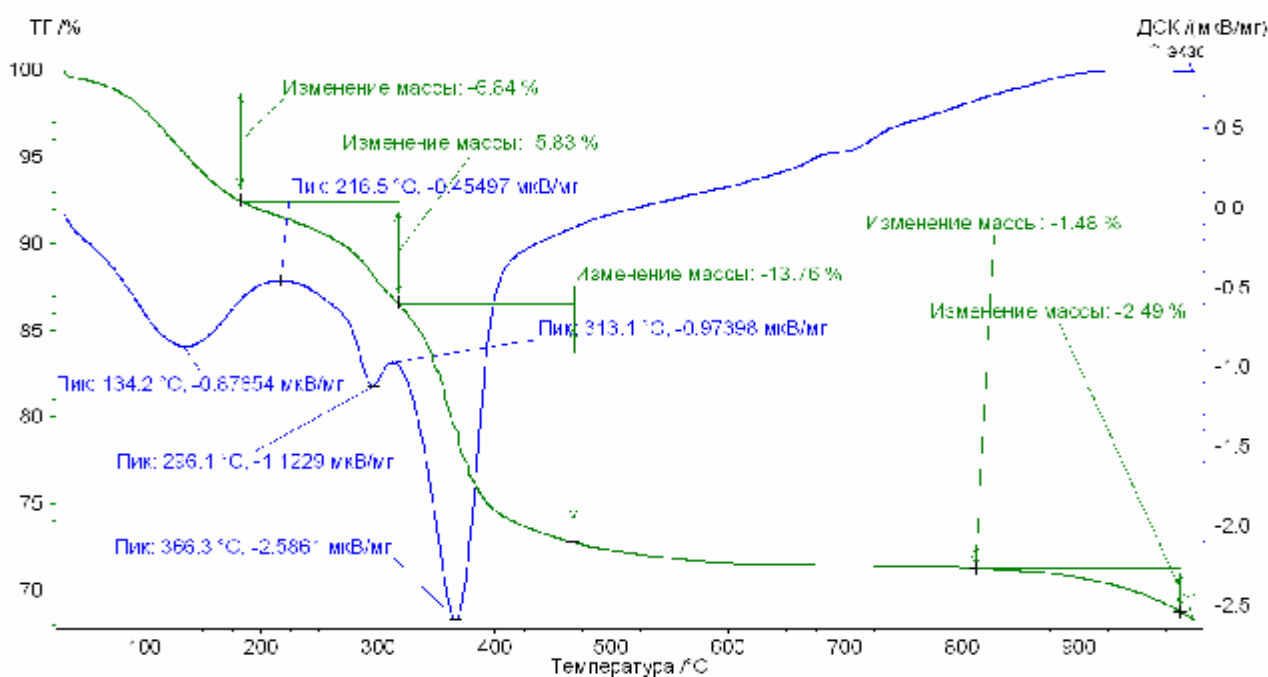


Рис. 10. Термогравитограмма ЛАК, выделенного из природной воды.

На основании результатов термического анализа рентгенофазовому анализу подвергнуты три образца: образец № 1 – ЛАК, высушенный при 373 ± 5 К; образец № 2 – ЛАК, прокаленный при 623 ± 10 К и образец № 3 – ЛАК, прокаленный при 823 ± 25 К.

На дифрактограммах всех образцов обнаружены схожие наборы линий, принадлежащие нескольким фазам (рис. 11). Судя по форме некоторых пиков и уровню фона, все образцы имеют определенную долю аморфности, при этом степень «кристалличности-аморфности» у обнаруженных фаз в образцах разная. Поиск соответствия по базе данных ICDD PDF-4+ позволил идентифицировать в образце №1 следующие фазы:

1. NaCl (галит); 2. Al(OH)₃ (байерит); 3. Al(OH)₃ (дойлеит);
4. LiCl·2Al(OH)₃·nH₂O; 5. KCl (сильвинит).

По дифрактограмме образца № 1 - ЛАК, высушенного при 373±5 К (рис.11, а) хорошо видно, что преобладающей фазой и при этом наиболее кристаллической является NaCl, далее идет еще KCl, тоже с высокой степенью кристалличности, после идут оба политипа Al(OH)₃, пики более размытые и степень кристалличности меньше. Наиболее размытые пики и наибольшая степень аморфности наблюдается у фазы LiCl·2Al(OH)₃·nH₂O. Тем не менее, на дифрактограмме исходного образца эта фаза заметна и определяема с достаточной степенью точности.

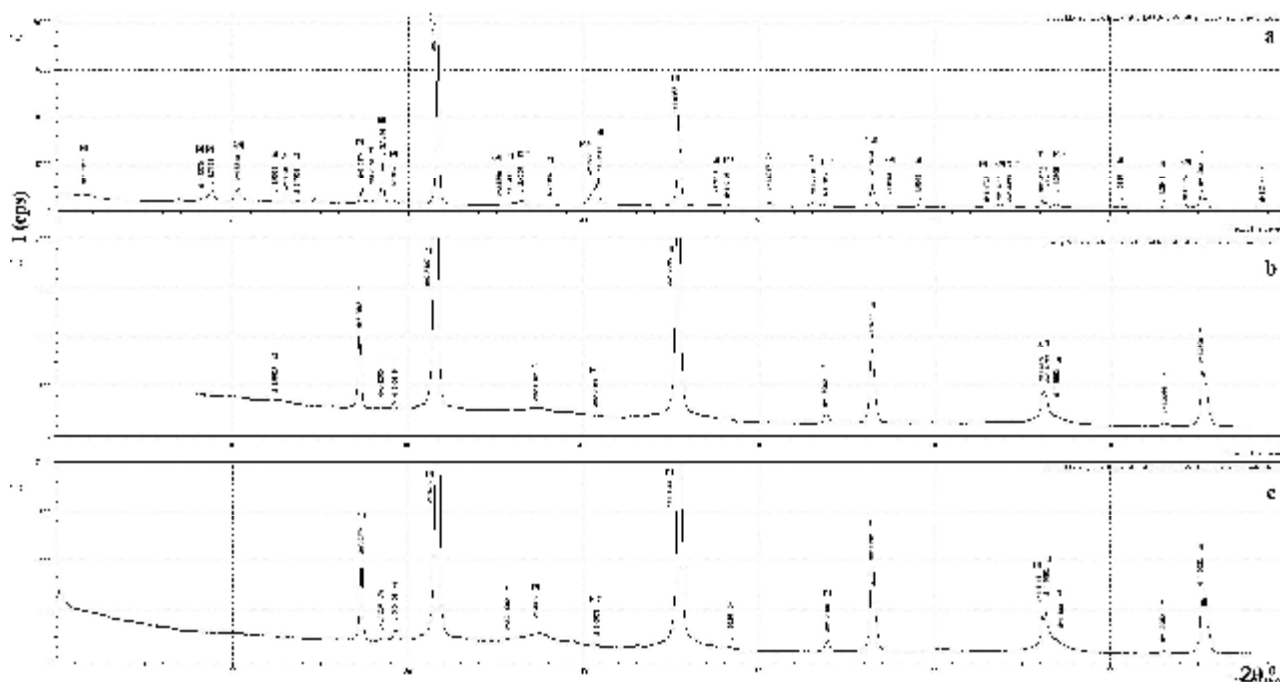


Рис. 11. Дифрактограммы трех образцов ЛАК: **а** - № 1; **б** - № 2 и **с** - № 3.

Дифрактограммы прокаленных образцов ЛАК № 2 (623±10 К) и № 3 (823±25 К) очень похожи между собой и отличаются от исходного образца тем, что кроме пиков NaCl, пики всех остальных фаз становятся слабыми и едва различимыми на фоне сильных пиков NaCl (рис.11, б и с). Это, по-видимому, говорит о том, что в результате прокаливания увеличивается степень аморфности почти всех фаз, в особенности LiCl·2Al(OH)₃·nH₂O, которая является наименее заметной и различимой в данных образцах. При этом фаза байерита после прокаливания уже не определяется.

Помимо автоматического поиска фаз программой Search match, в образцах после прокаливания проведен дополнительно ручной поиск, который показал возможность присутствия фазы Al₂O₃, одной или нескольких

модификаций. Однако точность определения данных фаз не высокая, вследствие того, что пики слабые и размытые.

Результаты анализа элементного состава поверхностей ЛАК, представленные в табл. 5 свидетельствуют о том, что содержание кислорода в поверхностном слое ЛАК прокаленного при 623 ± 10 К примерно на 9 % меньше за счет потери воды, чем в ЛАК высушенном при 373 ± 5 К, при этом содержание остальных элементов увеличилось.

Таблица 5. Элементный состав (масс.%) поверхности ЛАК

T, К	O	Na	Al	Cl	K	Ca
373 ± 5	43,79	15,15	12,51	28,23	0,22	0,10
623 ± 10	34,80	18,32	14,35	32,12	0,27	0,14

В связи тем, что рентгеновским микроанализатором невозможно определить содержание Li^+ , химический состав ЛАК изучен также применением физико-химических и химических методов анализа. На основании комплекса проведенных исследований определен качественный и количественный состав ЛАК, высушенного при 373 ± 5 К (табл.6).

Таблица 6. Химический состав ЛАК

Компоненты	Содержание, %
$\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	35,49
$\text{Al}(\text{OH})_3$	18,44
NaCl	38,53
KCl	0,42
CaCl_2	0,28
H_2O	6,84

Высокое содержание NaCl и других хлоридов в концентрате предопределяет необходимость его переработки на соль лития с возвратом соединения алюминия на стадию синтеза сорбента. Для этого порции ЛАК предварительно подвергнутые температурной обработке в интервале температур 373 - 623 К для экстракции Li^+ обработаны дистиллированной водой при 293 К в течение 120 минут, Ж : Т=20, при постоянном перемешивании.

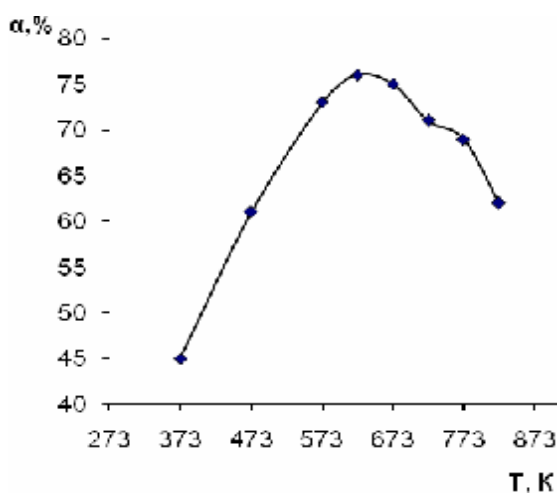


Рис. 12. Зависимость степени экстракции Li^+ из ЛАК дистиллированной водой от температуры обработки концентрата.

Установлено, что максимум степени извлечения Li^+ наблюдается из ЛАК, прокаленного при 623 ± 10 К (рис. 12), в котором разрушена фаза $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с образованием плохокристаллизованного LiCl распределенного в матрице оксида алюминия (рис. 11). Снижение степени извлечения Li^+ из концентрата прокаленного при 723 К и выше, по-видимому, связано со спеканием LiCl с оксидом алюминия с образованием трудновыщелачиваемых алюминатов лития.

Данное утверждение подтверждают также и результаты определения удельной поверхности и пористости ЛАК, обработанных при разных температурах (табл. 7).

Таблица 7. Удельная поверхность и пористость ЛАК, обработанного при разных температурах

Т обработки, К	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{ми}}, \text{см}^3/\text{г}$ $R \leq 1,5 \text{ нм}$	$V_{\text{ме}}, \text{см}^3/\text{г}$ $R 1,5-50 \text{ нм}$	$V_{\text{ма}}, \text{см}^3/\text{г}$ $R > 50 \text{ нм}$	$\Sigma V, \text{см}^3/\text{г}$
378	24,3	-	0,032	-	0,032
623	58,5	0,001	0,056	0,005	0,062
773	48,0	0,005	0,035	0,010	0,050

Установлено, что повышение температуры обработки ЛАК со 378 до 623 К приводит к увеличению удельной поверхности и общего объема пор концентрата в 2,4 и 1,9 раза соответственно. При этом наблюдается увеличение объема мезапор с 0,032 до 0,056 $\text{см}^3/\text{г}$ и образование микро- и макропор, которые отсутствовали образце ЛАК, высушенном при 378 К. Увеличение температуры прокаливания концентрата с 623 до 773 К приводит к иной картине. Удельная поверхность, общий объем и объем мезапор уменьшаются на 18, 19 и 38 % соответственно, что свидетельствует о протекании процесса спекания концентрата при 773 К.

Изучена также зависимость степени перехода Li^+ в водную фазу из концентрата, прокаленного при 623 К от температуры экстракции при $J : T = 20$ в течение 120 минут в режиме термостатирования (рис. 13).

Некоторое снижение степени десорбции Li^+ (рис. 13) при температурах экстракции $> 323 \text{ K}$ можно объяснить интенсификацией обратного процесса хемосорбции Li^+ гидроксидом алюминия по схеме: $\text{LiCl} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с повышением температуры и увеличением концентрации LiCl в растворе.

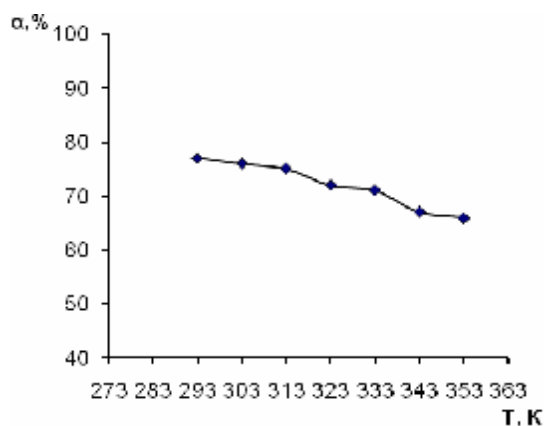


Рис. 13. Зависимость степени перехода ионов Li^+ в водную фазу из концентрата, прокаленного при 623 K , от температуры экстракции.

В связи с тем, что с ростом концентрации LiCl в растворе степень перехода Li^+ из твердой фазы в жидкую уменьшается, необходимо создать условия, способствующие смещению равновесия, которое устанавливается между LiCl в растворе и остаточным содержанием его в твердой фазе. Для реализации данной рекомендации гидротермальной обработке в экстракторе типа Сокслета подвергали в течение 2 часов примерно одинаковые по объему (100 см^3), но разные по массе образцы ЛАК: № 1 - свежесажженный с влажностью примерно 60% , № 2 - высушенный при 378 K и № 3 - прокаленный при 623 K .

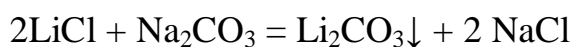
Таблица 8. Зависимость степени извлечения ионов лития из ЛАК в аппарате Сокслета

ЛАК	№ 1	№ 2	№ 3
$\alpha, \%$	69	36	61

Из данных представленных в табл. 8 следует, что гидротермальная обработка влажного ЛАК протекает несколько интенсивнее, чем прокаленного при 623 K . В пользу обработки влажного осадка можно отметить также отсутствие энергетических затрат на прокалывание ЛАК.

Однако, при этом надо учесть следующие обстоятельства в пользу обработки прокаленного ЛАК. Во-первых, загружать в экстрактор прокаленный, сыпучий материал гораздо проще и удобней. Во-вторых, содержание лития в единице объема (массы) в прокаленном концентрате примерно в 3 раза больше, чем во влажном. Поэтому при обработке прокаленного ЛАК количество извлеченного Li^+ в раствор 2,5-3 раза больше,

чем из влажного концентрата. Обработкой одним и тем же объемом воды 4-5 порций концентрата можно достичь концентрации LiCl в растворе без упаривания 130-150 г/дм³, из которого действием карбоната натрия можно осадить карбонат лития:



С целью возврата адсорбента на стадию извлечения Li⁺ из исходной воды определены условия растворения алюминий содержащей твердой фазы в 6 М растворе HCl при мольном отношении Al:HCl, равном 1:3. Установлено, что твердая фаза после гидротермальной обработки ЛАК высушенного при 378 К растворяется в соляной кислоте в течение 15 минут без кипячения, а остаток от ЛАК прокаленного при 623 К – за 7 минут кипячения.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно предложить схему переработки ЛАК включающую следующие основные стадии: 1) прокаливание концентрата при 623±10 К; 2) гидротермальная обработка концентрата в аппарате Сокслета; 3) осаждение Li₂CO₃ из полученного экстракта действием соды; 4) растворение алюминий содержащего остатка в соляной кислоте для возврата хлорида алюминия на стадию синтеза сорбента.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние различных физико-химических факторов на адсорбцию Li⁺ свежесажженным Al(OH)₃ из геотермальной воды хлоридного типа. Установлено, что при pH = 8,5-9,5 увеличение концентрации NaCl и CaCl₂ в системе приводит к повышению степени хемосорбции Li⁺ свежесажженным Al(OH)₃, а увеличение концентрации MgCl₂ приводит к обратному процессу. Показано, что изотермы адсорбции Li⁺ на Al(OH)₃ наиболее точно описываются уравнением Ленгмюра. Установлено, что зависимость степени хемосорбции от температуры носит экстремальный характер. С повышением минерализации геотермальной воды хлоридного типа максимум на кривой α=f(T) смещается в сторону высоких температур.

2. Установлено, что для практически полного извлечения Li⁺ из геотермальной воды хлоридного типа с общей минерализацией 69 г/дм³ необходимо ввести свежесажженного Al(OH)₃ из расчета на 1 моль Li⁺ в растворе 4 моля сорбента при 294 К и 5 молей при 323 К.

3. Исследована зависимость адсорбционной активности свежесажженного Al(OH)₃ по Li⁺ от основности исходного хлорида алюминия. Установлено, что с повышением основности гидроксохлорида алюминия адсорбционная активность Al(OH)₃ по Li⁺ существенно падает.

4. Исследование влияния температуры, времени и концентрации фонового электролита на скорость старения $\text{Al}(\text{OH})_3$ показало, что с повышением температуры и времени выдержки осадка в маточном растворе адсорбционная активность $\text{Al}(\text{OH})_3$ резко падает. Сохранению изначальной адсорбционной активности $\text{Al}(\text{OH})_3$ в течение длительного времени не способствует увеличение концентрации NaCl в растворе, т.е. ионы Na^+ для активного ГОА не являются «консервирующими» примесями.

5. Исследована зависимость состава и свойств ЛАК от способа формирования активного $\text{Al}(\text{OH})_3$. Применение метода «сливания» одновременно растворов AlCl_3 и NaOH в некоторый объем воды дало возможность получить осадок ЛАК с улучшенными свойствами против показателей, достигаемых при применении метода «приливания»: скорость седиментации увеличивается в 12 раз, объем конечного отстоя осадка уменьшился в 2 раза, а коэффициент фильтрации увеличился в 4 раза.

6. Изучен химический и фазовый состав; определена удельная поверхность, пористость и распределение пор по размерам в концентрате, выделенном из геотермальной минерализованной воды. Установлено влияние условий термообработки на состав, структуру и свойства ЛАК.

Предложена технологическая схема переработки ЛАК предусматривающая получение товарной продукции литья и возврат соединения алюминия на стадию синтеза сорбента.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Атаев, Д.Р. Очистка природных вод Республики Дагестан с получением ценных компонентов / Д.Р. Атаев // Современные проблемы химии и нефтехимии: наука, образование, производство, экология. Материалы Всероссийской научно – практической конференции. - 2008. - Махачкала. - С. 206-208.

2. Атаев, Д.Р. Зависимость степени извлечения ионов лития из геотермальной воды от способа синтеза аморфного гидроксида алюминия / Д.Р. Атаев, А.Ш. Рамазанов // Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии. Материалы IV Международной конференции. -2010. -Астрахань. - С.182-184.

3. Рамазанов, А.Ш. Зависимость адсорбционных свойств аморфного гидроксида алюминия по литию от условий получения / А.Ш. Рамазанов, Д.Р. Атаев, М.А. Каспарова, И.В. Сараева // **Известия высших учебных заведений; Химия и химическая технология. -2010. -Т.53, №4. -С. 6-8.**

4. Рамазанов, А.Ш. Сорбционное извлечение лития из геотермальных вод хлоридного типа / А.Ш. Рамазанов, М.А. Каспарова, И.В. Сараева, Д.Р. Атаев, М.И. Ахмедов, И.А. Камалутдинова. // **Вестник Дагестанского научного центра. - 2010. -№ 37. -С.23-28.**

5. Атаев, Д.Р. Влияние температурной обработки литий-алюминиевого концентрата полученного из геотермальной воды на степень десорбции лития в водную фазу / Д.Р. Атаев, А.Ш. Рамазанов // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы III Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна. - 2010. - Махачкала. - С.172-174.

6. Атаев, Д.Р. Извлечение лития из природных вод Республики Дагестан с решением некоторых экологических проблем / Д.Р. Атаев, А.Ш. Рамазанов // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы IV Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна. - Махачкала. - 2011. - С. 318-320.

7. Рамазанов, А.Ш. Свежеосажденный гидроксид алюминия - эффективный сорбент для извлечения лития из природных минерализованных вод / А.Ш. Рамазанов, Д.Р. Атаев, М.А. Каспарова, И.В. Сараева // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 4т.; т. 2 - Волгоград: ВГТУ, 2011 г. - С. 531.

Подписано в печать 10.02.2012г.
Формат 60x84_{1/16}. Печать ризографная. Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс». Усл. п. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии АЛЕФ, ИП Овчинников М.А.
Тел.: +7-928-264-88-64, +7-903-477-55-64, +7-988-2000-164