

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы **Улбековой Мариям Мускановны**
на тему: **«Разработка технологии получения литиевых солей из гидроминерального сырья Казахстана»** представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе 6D072000–«Химическая технология неорганических веществ»

Актуальность проблемы. Литий — самый лёгкий металл, обладающий рядом уникальных свойств. В связи с этим литий и его различные соединения широко применяются в высокоразвитых странах мира в разных отраслях промышленности. Основные направления использования литиевой продукции — электролиз алюминия, аккумуляторы, медицинские препараты, аэрокосмическая промышленность, производство стекла и керамики, а также атомная промышленность.

В составе литиевого сырья встречаются минералы сподумен ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), гекторит ($\text{Na}_{0.3}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), петолит ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) и литиевые слюды с примесями K, Al и др. Извлечение лития из минеральных пород затруднено и требуют значительных экономических затрат в связи с содержанием примесных и попутных металлов, сложности доступа к минеральным жилам. Содержание лития в рассолах озер, пустынных бассейнах, илах соленых озер, морей и сalaraх характеризуются различной изменчивой концентрацией от 200 до 7000 мг/л Li^+ , что делает разведку и оценку ресурсов дорогостоящими. Однако, выделение лития из природных рассолов требует более низких затрат, чем извлечение лития из твердых минеральных пород. Из рассолов литий выделяют добавлением карбоната натрия (Na_2CO_3) с осаждением Li^+ в виде Li_2CO_3 . В процессе получения литиевых солей из гидроминерального сырья, ранее применялись адсорбенты в различной форме соединений. Анализ современных методов извлечения лития показал о преимуществах селективного сорбционного выделения хлорида лития с использованием различных алюминатных сорбентов.

Литийсодержащие гидроминеральные ресурсы Казахстана являются перспективным материалом для получения востребованных литиевых соединений в виде хлорида, карбоната и др.

Следует отметить, что литийсодержащие гидроминеральные ресурсы Приаралья и озера Жаксыкылыш по результатам анализа полезных компонентов достигает в рапе Li 127,455–320,853 мг/кг, в иловых отложениях Li 511,220–1125,670 мг/кг, в рассолах Li 403,314–1051,35 мг/л.

Однако существующие методы получения лития часто не обеспечивают необходимой экономической и экологической эффективности, что делает актуальным разработку новых технологий переработки литийсодержащего сырья.

Разработка эффективных методов экстракционного и сорбционного выделения хлорида лития из местных гидроминеральных ресурсов позволит значительно снизить затраты на производство и сделать Казахстан конкурентоспособным поставщиком литиевой продукции.

Целью диссертационной работы является разработка технологии экстракционного и сорбционного выделения хлорида лития из гидроминеральных ресурсов Казахстана с использованием бутилового спирта и модифицированных сорбентов с добавкой диоксида титана.

Задачи исследования:

- провести аналитический обзор современных методов получения литиевых соединений;
- исследовать физико-химические свойства гидроминеральных ресурсов Казахстана — в частности, рассолов Аральского моря и осадочных иловых отложений озера Жаксыкылыш — для определения их пригодности в качестве источников лития;
- исследовать термодинамические и кинетические закономерности щелочной экстракции рассолов и сорбционного процесса с использованием активированных диоксидом титана алюмосиликатных сорбентов;
- разработать сорбционный метод разделения лития на сорбентах из местных алюмосиликатных материалов, модифицированных диоксидом титана с определением оптимальных условий и параметров, обеспечивающих максимальное извлечение хлорида лития;
- исследовать и оптимизировать параметры экстракционного выделения хлорида лития с применением бутилового спирта и поверхностно-активной добавки (сульфанола), при различных соотношениях компонентов и условий процесса.
- укрупненно-лабораторные испытания экстракционного выделения хлорида лития из рассолов с оценкой экономической целесообразности разработанной технологии.

Объекты исследования:

- рассолы Аральского моря и иловые высокоминерализованные водные растворы, содержащие ионы лития и другие примеси;
- сорбенты на основе местных алюмосиликатных материалов, кислотно-активированные и модифицированные диоксидом титана для сорбционного выделения лития из гидроминеральных ресурсов;
- бутиловый спирт в качестве экстрагента для экстракционного выделения хлорида лития из гидроминерального сырья.

Методы исследования. Для выполнения поставленных задач в диссертационной работе использовали следующие методы:

- Сканирующая электронная микроскопия (РЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6490 LV с системами энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 и системой текстурного анализа поликристаллических образцов. использован для исследования микроструктуры и поэлементного состава образцов адсорбента до и после адсорбции.
- Определение содержания лития и щелочных металлов в исходных пробах и продуктах экстракции выполнено методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с использованием спектрометра ContrAA 300. Метод ААС обеспечивает высокую чувствительность и точность количественного анализа.— Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) применен для

исследования элементного состава гидроминерального сырья и продуктов экстракции. РФА позволяет быстро и точно определять концентрации элементов в сложных многокомпонентных смесях.

– Физико-механическую прочность сорбентов измеряли ультразвуковым твердомером ТКМ-459.

– Удельная поверхность дисперсных материалов определена прибором ПСХ-К (Россия). Он позволяет измерить удельную поверхность в пределах $100-50000 \text{ см}^2/\text{г}$, среднемассовый размер частиц порошков – $0,1-250 \text{ мкм}$ со средней погрешностью измерений $\pm 1,5\%$.

– Степень выделения хлорида лития рассчитывали как отношение содержания соли лития в исходной рапе к содержанию соли лития в конечном растворе после адсорбции, умноженное на 100%.

– Программный комплекс HSC Chemistry использован для расчёта изменений термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) при различных условиях выделения и получения литиевых соединений. Термодинамическое моделирование позволяет определить равновесное распределение элементов и соединений в исследуемых системах.

– Определение кинетических параметров экстракции лития - скорости и механизма химических реакций в процессе экстракции выполнено с использованием уравнения Ротиняна–Дроздова.

– Для математического планирования процесса сорбционного выделения хлорида лития из рассолов Приаралья с использованием сорбентов на основе Дарбазинской бентонитовой глины, оксида титана использовали метод ротатабельного планирования второго порядка. Адекватность уравнений проверялась по критерию Фишера (F-критерий).

Основные положения, выносимые на защиту:

– результаты физико-химических и физико-механических исследований подготовки сорбентов на основе бентонитов активированных серной кислотой 0,1М, 0,5М, 1,8М, в соотношении 2:1 и модифицированных оксидом титана в количестве 20-27% способствует уменьшению щелочных и основных оксидов. По мере увеличения мольности кислоты и соотношения бентонит: оксид титана 100:10, 100:20, 100:30, 100:40 соблюдалось отношение лития к титану ($R=n(\text{Li})/n(\text{Ti})$), равное 1,98-2,05. После термообработки при температуре 1000°C с продолжительностью 60 минут механическая прочность сорбентов достигает 5,25МПа, удельная поверхность $1560 \text{ см}^2/\text{г}$.

– результаты термодинамических и кинетических исследований, позволяющие определить вероятность протекания реакций образования карбоната лития из оксида, гидрооксида, хлорида лития имеющие отрицательные значения энергии Гиббса с $-42,401 \text{ кДж/моль}$ до $-253,20 \text{ кДж/моль}$ в интервале 298-1898К. «Кажущаяся» энергия активации 1,91–27,68 кДж/моль рассчитанная по уравнению Ротиняна-Дроздова является критерием реализуемости процесса выделения хлорида лития с диффузионным лимитированием.

– экспериментально подтвержденные условия сорбционного выделения лития на модифицированных алюмосиликатных сорбентах в температурном интервале 40° – 50° С, расходе исследуемой жидкости 2,1–2,3 л/мин, влажности 42–48 г/м³, продолжительности 70–90с обеспечили степень выделения хлорида лития до 87–90 %.

– впервые в рамках численной модели COMSOL Multiphysics® для извлечения лития из рассолов количественно определено влияние скорости рассола в диапазоне 0,1–0,5 м/с на перепад давления в неподвижном слое адсорбента и рост гидродинамического сопротивления при скоростях 0,3–0,5 м/с.

– результаты укрупненно-лабораторных исследований экстракции LiCl из рассолов с применением бутанола и сульфанола, в соотношении рассол:бутанол:сульфанол 1:3:0,017 и режиме 15–20 мин, обеспечивающие степень экстракции 96,8–98,9 % , а также температурные интервалы 25–35 °С с количественными диапазонами извлечения 87,2–98,9 %;

– расчеты экономических показателей преимущества сорбционного и экстракционного выделения хлорида лития.

Основные результаты исследования. Основные теоретические результаты исследований, ориентированы на использование технологии выделения хлорида лития сорбентами на основе местных алюмосиликатных минералов модифицированных оксидом титана. Предлагаемая технология переработки гидроминерального литийсодержащего рассола принципиально отличается от существующих мировых аналогов, тем что впервые в Казахстане будут производиться соединения лития с использованием новых сорбентов на основе местных бентонитов. Использование дешевых многофункциональных сорбентов, способствует снижению удельных затрат на производство товарных литиевых продуктов.

Для обеспечения комплексности разработана безотходная технология щелочного экстрагирования рассолов Приаралья бутиловым спиртом в смеси с сульфанолом, способствующий максимальному выходу конечного продукта.

Результаты термодинамических исследований возможных реакций предлагаемой технологии по расчетам изменения энергия Гиббса в области 298–1898К показали возможность образования карбоната лития с участием оксидов, гидратов, сульфатов и хлорида лития. Об этом свидетельствуют отрицательные значения энергии Гиббса от -32, 82 до -280,5кДж/моль. Термодинамическое моделирование рабочих систем Al_2O_3 – $0,5\text{SiO}_2$ – TiO_2 – O_2 (1); Al_2O_3 – 2SiO_2 – TiO_2 – O_2 (2) в температурном интервале 290–1898К показали стабильное образование $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ до 45% при температуре 1000°С. В области 200°С наблюдается разложение $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ способствующий образованию $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ до 55%. В системе (2) увеличение SiO_2 до 2 молей способствует резкому повышению Al_2O_3 до 99% за счет разложения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. В высокотемпературной области образуется до 63% $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и 84% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$.

ИК-спектрометрический анализ сорбентов на основе бентонитовой глины, модифицированной оксидом титана, выявил широкую полосу поглощения, характерную для ковалентных связей Si–O–Al в диапазоне 547–995 см^{-1} , и менее интенсивные пики, соответствующие Si–O–Ti, в диапазоне 1114–1431 см^{-1} .

Математическое планирование условий экстракции, как температура, продолжительность процесса и соотношение реагентов, позволили определить оптимальные параметры, обеспечивающие высокую степень извлечения лития. В частности, степень экстракции лития достигала 98,9% при использовании оптимальных концентраций бутанола и сульфанола 1:3:0,017, а также продолжительности процесса 10–35 минут. При температуре 25°C и длительности процесса 10–40 минут степень выделения лития составляет 87,2–95,95 %. При 30°C степень выделения достигает 88,4–98,9%, а при 35 °C — 92,6–97,9 %.

Обоснование новизны и важности полученных результатов. В диссертации впервые для исследуемого гидроминерального сырья Приаралья обоснованы закономерности сорбционно-экстракционного выделения хлорида лития.

Результаты ИК-спектрометрического и рентгенофлуоресцентного анализов подтвердили теоретические особенности подготовленных сорбентов на основе бентонитов модифицированных оксидом титана. ИК спектрометрический анализ сорбента с добавкой 20% TiO_2 после термообработки при 800°C имеет широкую область колебаний при 547,78–995,27 см^{-1} характерные ковалентным связям Si–O–Al монтмориллонита. После термообработки сорбента появляются менее интенсивные колебания волн при 1431, 1504,48 см^{-1} валентных связей Si–O. Содержание TiO_2 обеспечивает специфическую поверхность сорбентов и адсорбционные центры, способствующие связыванию ионов лития.

Результаты физико-механических исследований сорбентов с различным соотношением добавки оксида титана, термообработанных при температуре 800°C и продолжительности 60 минут показали, что при добавке 20–27% TiO_2 сорбенты имеют высокие физико-механические показатели и удельную поверхность. Эти показатели подтверждаются увеличением среднего диаметра гранул с 15,9 до 18,5 мм. При этом механическая прочность гранул достигает 5,29–5,3МПа.

По термодинамическим расчетам энергии Гиббса в области 298–1898 К показана направленность процессов в сторону получения целевых литиевых соединений; при этом расчетный показатель ΔG при 1798 К, равный –42,401 кДж/моль, соответствует реакции образования карбоната лития из его оксида и –280,5кДж/моль образованию карбоната лития из его хлорида. Положительные значения изменений энергии Гиббса 460кДж/моль и 68 кДж/моль образования хлорида титана и титаната лития термодинамически невозможны.

Для системы с участием алюмосиликатной матрицы и TiO_2 установлено перераспределение алюмосиликатов на фазы типа Al_2O_3 – 2TiO_2 .

Результаты математического планирования сорбционного выделения хлорида лития методом рототабельного планирования второго порядка показал влияние переменных факторов - влажности 45-89%, расхода 2,3-3,9 л/мин, температуры 30-50°C на максимальное выделение хлорида лития. В этих условиях выделение хлорида лития увеличивается от 87 до 90% при газодинамической емкости 252 мэкв./г и содержании хлорида лития в рассоле 1000 мг/л с линейной скоростью 0,25 минут.

Кинетические исследования экстракционного выделения хлорида лития из рассолов с использованием бутилового спирта позволили определить параметры, влияющие на эффективность процесса. Применение уравнения Ротиняна–Дроздова выявило, что на степень выделения хлорида лития существенно влияет температура, скорость расхода, влажность рассола.

Линейный характер зависимости степени выделения хлорида лития подтверждает применимость уравнения Ротиняна–Дроздова к данной системе. Результаты расчёта энергии активации в диапазоне 1,91–27,68 кДж/моль характеризует протекание процесса в диффузионной области.

Трёхмерная зависимость степени сорбции хлорида лития на предложенном сорбенте показала, что при снижении влажности рассола степень извлечения лития — до 90 %.

Разработана численная модель сорбционной установки, учитывающая увеличение скорости рассола от 0,1 до 0,5 м/с, способствующая росту гидродинамического сопротивления пористого слоя и увеличению перепада давления до 600 Па, а также к формированию зон завихрения потока перед входом в адсорбент.

На основе теоретических и экспериментальных результатов экстракции литийсодержащих рассолов бутиловым спиртом подтверждены укрупненно-лабораторными испытаниями, рассчитан материальный баланс и экономическая эффективность технологии.

Результаты исследования подтверждены 3 патентами на полезную модель РК (№3657 от 21.10.2017 г., №4959 от 22.05.2020 г. №5326 от 28.08.2020 г.) 6 актом укрупненно-лабораторных испытаний (№22 от 13.01.2026 г.) и актами внедрения результатов НИР в учебный процесс (№217, 218, от 24.12.2024 г.).

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Диссертационная работа выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств» Южно-Казахстанского университета имени М. Ауэзова на 2021–2025 гг. по теме ГБ НИР-21-03-02 «Разработка новых перспективных технологий и совершенствование традиционных технологий получения неорганической продукции, экологически безопасных удобрений и стимуляторов роста растений на основе минерального сырья и техногенных отходов».

Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикации.

По результатам исследований в рамках диссертационной работы, опубликовано 17 научных трудов, включая 3 патента на полезную модель

РК, 2 статьи в научных изданиях, рекомендуемых уполномоченным органом (КОКНВО МНВО РК), 5 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе данных Scopus/Web of Science, 10 статей в международных журналах, а также в сборниках международных научных конференций. По результатам исследований были получены два акта внедрения результатов в учебный процесс акты №217, №218 от 24.12.2024г.

1. В статье «Development prospects of new technologies of lithium-containing products» опубликованной журнале «ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences» провела эксперименты и анализы полученных продуктов на содержание лития и примесей, с оформлением графических зависимостей и табличных данных.

2. В статье «Mathematical Modeling of Sorptive Extraction of Lithium Chloride from Lithium-containing Brine of the Aral Sea Region» опубликованной в журнале «The open chemical engineering – Sharjah, U.A.E.» провела экспериментальные исследования сорбционного выделения хлорида лития из рассолов, с оформлением полученных данных виде объемных графических зависимостей.

3. В статье «Investigation of the Process of Agglomeration of Phosphorites Using Phosphate-Siliceous Shales and Oil Sludge» опубликованной в журнале «The open chemical engineering – Sharjah, U.A.E.» провела идентификацию и описание физико – химических анализов исходных и полученных продуктов, оформление объемных графиков зависимостей декарбонизации.

4. В статье «Studies of Physicochemical Bases and Optimization of Environmentally Safe Technology of Lead Production Waste Recycling» опубликованной в журнале «Journal of Ecological Engineering – Lublin» провела оформления графических зависимостей изменения энергии Гиббса по реакциям и построения объемных графических зависимостей выделения металлов.

5. В статье «Process of obtaining sorbents from bentonite and refractory clays using industrial wastes» опубликованной в журнале опубликованной в журнале «Oriental Journal of Chemistry. Bhopal» провела подготовку 18 реакций для расчета термодинамических показателей с оформлением данных в виде графиков и таблиц.

6. В статье «Математическое моделирование процесса получения сорбентов для выделения фосфора из шламов» опубликованной в журнале «Вестник КазНУ им. К.И. Сатпаева», провела исследования физико-механических показателей сорбционных материалов.

7. В статье «Математическое описание процесса сорбционной очистки сточных вод химических производств» опубликованной в журнале «Вестник КБТУ», провела исследования сорбционной очистки с обработкой данных в виде объемных графических зависимостей.

Структура и объем диссертации. Объем диссертационной работы составляет 122 страниц, включает 42 таблицы и 52 рисунка. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников из 116 наименований и 4 приложений.