

НАУКА — ПРАКТИКЕ

# Роль сибирских учёных в создании литиевого производства

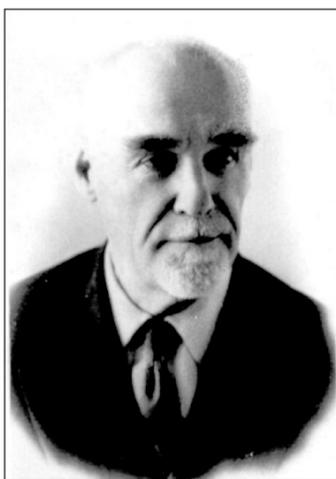
Исследования по получению первичных литиевых соединений из различных видов литиеносного сырья и их использование для синтеза новых материалов — одно из старейших направлений в исследованиях Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН.

**Л**итий — самый лёгкий металл, определяющий современный научно-технический прогресс. Стратегически важными отраслями его применения были и остаются ядерная энергетика и военная техника. Лёгкий изотоп лития —  ${}^6\text{Li}$  является единственным промышленным источником для производства трития, а также используется в системе защиты ядерных реакторов.

Оказалось, что литий очень полезен и при производстве алюминия. Добавка солей лития позволяет существенно сократить затраты энергии (примерно на 10 %) в электролитных ваннах, уменьшить расход материала электродов и снизить вредные фторсодержащие выбросы в атмосферу. Востребован литий и в авиационной промышленности. По данным академика И.Н. Фридляндера, создателя литий-магниевого сплава, которые при тех же механических свойствах вдвое легче алюминия, широкое внедрение лития в авиационную технику позволило бы существенно изменить соотношение между собственным весом летательного аппарата и полезной нагрузкой.

Литиевые препараты нашли применение в медицине как активные депрессанты. В последнее время завоевали признание литиевые аккумуляторы различного назначения (бытовые батареи, устройства в космической технике, оборудование подводных лодок и электромобилей). Крупным потребителем лития является промышленность, производящая специальные сорта стекла (например, стекла для телевизионных кинескопов и рентгеновских трубок), спецкерамику, светодиоды. Применение соединений лития позволяет получить консистентные смазки многоцелевого назначения, сохраняющие смазочные свойства в широком интервале температур (от 0 до  $1200^\circ\text{C}$ ).

Литий используется для очистки воздуха на широком круге объектов, начиная с промышленных предприятий и кончая подводными лодками и космическими аппаратами. За последние 10 лет потребление лития и его соединений возросло в четыре раза. Всё это заставляет производителей литиевой продукции искать новые сырьевые источники и совершенствовать технологии получения лития из различных видов сырья. Однако Россия в настоящее время не производит первичные литиевые продукты, а импортирует их.



История развития отечественного литиевого производства началась в годы Великой Отечественной войны. Многие учёные академических институтов и высших учебных заведений из европейской части страны были эвакуированы в г. Новосибирск. Среди них был профессор, доктор технических наук Иван Сергеевич Лилеев — один из основоположников алюминиевого производства СССР. В Новосибирске он возглавил лабораторию лёгких металлов в Химико-металлургическом институте Западно-Сибирского филиала АН СССР. В этой лаборатории под его руководством были разработаны физико-химические основы технологии высокотемпературной переработки сподуменного концентрата для получения литиевых соединений путём спекания сподумена с известняком.

Первичным литиевым продуктом реализуемой технологии был моногидрат гид-

роксида лития. Для повышения экономичности из отходов литиевого производства под руководством к.т.н. А.Т. Логвиненко создали технологию получения цемента, за что коллектив авторов во главе с И.С. Лилеевым был удостоен Сталинской премии, а научные основы и технология вскрытия сподуменного концентрата положены в основу проекта строительства первого в СССР предприятия по переработке литиевого горнорудного сырья — Красноярского химико-металлургического завода (КХМЗ). В середине 50-х годов прошлого столетия завод вышел на проектную мощность.

Позднее по заданию правительства Сибирским отделением АН СССР были продолжены исследования по совершенствованию технологии получения первичных литиевых продуктов из горнорудного сырья. В 1959–62 гг. коллективами нашего института и Института химии силикатов АН СССР под руководством И.С. Лилеева был разработан и опробован в промышленном масштабе более простой вариант технологии переработки небогатой сподуменовой руды с получением в качестве конечного продукта двойного гидроксида алюминия и лития. Были предложены пути его использования для получения традиционного продукта литиевого производства — моногидрата гидроксида лития, алюминатов лития и металлического лития. Уже в 1960–1962 гг. все предлагаемые способы опробовали в промышленных условиях. Однако до внедрения в промышленность дело не дошло.

Позднее литиевую промышленность России в связи с истощением собственной сподуменовой сырьевой базы пытались перевести на привозное сырьё (австралийские сподуменовые концентраты). Но и это производство оказалось нерентабельным. Была попытка технологию, ранее разработанную И.С. Лилеевым, адаптировать применительно к горнорудному сырью месторождений Горного Алтая. Но разработка высокогорных месторождений влечёт за собой целый ряд проблем как технологического, так и экологического характера.

В то же время за рубежом (в США и Чили) были широким фронтом развернуты работы по освоению гидроминеральных источников для получения лития. Гидрохимическая технология оказалась более экономически выгодной, экологически более чистой по сравнению с термической. Более того, оказалось, что в мировых запасах лития большая часть его содержится в гидроминеральном сырье (80 %) и только 20 % в редкометалльных рудах.

В СССР литиевые рассолы были известны в основном на территории Республики Дагестан. Но технология их переработки от магния и кальция — попутных элементов — была признана нерентабельной.

Инициатором проведения дальнейших исследований по совершенствованию этой технологии выступило Министерство среднего машиностроения в лице куратора литиевой проблемы в СССР Ю.И. Остроушко. Он привлек для создания комплексных технологий переработки термальных и попутных нефтяных вод Дагестана ведущие организации, занимающиеся этой проблемой. В их числе был ИХТТИМС СО АН СССР. Осаждение лития из природных рассолов Дагестана осуществляли по аналогии с технологическим процессом, предложенным в свое время И.С. Лилеевым для извлечения лития из растворов, образующихся при термической переработке горнорудного сырья на конечной стадии. Сибирскими специалистами были найдены способы осаждения двойных соединений алюминия-лития (А.С. Бергер). Первичный литиевый продукт в виде концентрата, обогащенного фазой ДГАЛ- $\text{CO}_3$ , испытали в заводских условиях при электролизе алюминия на предприятиях Минцветмета СССР и получили положительный результат.

С участием отраслевых институтов была разработана комплексная технология получения литиевых и магневых продуктов, а также солей натрия, кальция, стронция, проверенная затем на опытных установках Южно-Сухокумского нефтяного месторождения. Ее положили в основу проектирования Дагестанского опытно-промышленного предприятия (ДагОПП). Однако проект не был реализован. Причина тому — межведомственные разногласия его участников: Минцветмета, Минсредмаша и Минхимпро-



ма СССР. Каждому из министерств нужен был только один из продуктов, получаемых при реализации комплекса, а нужды других их не интересовали.

Новым этапом в развитии технологии переработки гидроминерального сырья России стали работы по освоению поликомпонентных рассолов нетрадиционного состава, распространенных в пределах Сибирской платформы. Они относятся к рассолам хлоридного типа, обогащенных кальцием и магнием, которые сопутствуют, как правило, нефтяным и газовым месторождениям Восточной Сибири. Кроме того, такие же рассолы дренажируют в карьер трубки «Удачная» при добыче алмазов (Республика Саха). Это осложняет их добычу и требует постоянного удаления рассола.

Концентрация хлорида лития в подземных пластовых рассолах Восточной Сибири выше, чем в рассолах Дагестана. Однако в силу ряда причин, главная из которых — очень высокие концентрации магния и кальция, производство карбоната лития путём простого перенесения к нам галургических приёмов, используемых в США и Чили, становится сложным и дорогим. Получение конкурентоспособных товарных литиевых продуктов из этого вида сырья многие годы считалось невозможным. Надо было создавать свой вариант технологического процесса, который позволял по-другому отделять литий от примесных ионов, нежели применявшиеся ранее методы осаждения и поверхностной сорбции.

Для селективной сорбции ионов лития из рассола В.В. Болдыревым, тогда директором института, было предложено использовать метод интеркарирования. Суть его в том, что в некоторые соединения, имеющие слоистую кристаллическую решётку, могут внедряться молекулы воды, катионы и анионы, присутствующие в растворе. Можно попытаться подобрать такое соединение, чтобы ширина щели между слоями была достаточна для вхождения в межслоевое пространство ионов с малыми размерами и не позволяла бы проникать туда более крупным катионам. Было решено использовать для этой цели слоистые алюмосодержащие соединения.

В институте была создана специальная лаборатория гидрохимических процессов под руководством Н.П. Коцупало, большую помощь в организации которой оказал академик А.А. Трофимук. К работе в лаборатории привлекли молодых (тогда!) учёных В. Испуова и А. Немудрого. С их участием были проведены детальные исследования селективного интеркарирования хлорида лития в слоистую кристаллическую структуру гидроксида алюминия и деинтеркарирования его из межслоевого пространства.

Эксперименты А.П. Немудрого, проведенные на модельной системе раствора хлорида лития (имитат рапы) и гидроксида алюминия как сорбента, подтвердили правильность сделанного предположения. Было продемон-

стрировано также, что, входя в решётку гидроксида алюминия, ионы лития, хлора и воды образуют двойное соединение алюминия и лития  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  (ДГАЛ-Cl). В. Испуов показал, что если гидроксид алюминия предварительно активировать механически, то образуется структура, которая может быть использована для селективной сорбции лития из хлоридных растворов и деинтеркарирования хлорида лития водой. При этом важно при деинтеркарировании удалять не весь сорбированный литий, а только часть его, чтобы не разрушать структуру ДГАЛ-Cl. Это позволяет использовать сорбент многократно.

Для развития технологических работ в освоении нетрадиционных гидроминеральных сырьевых источников лития — рассолов хлоридного кальциевого и магниевого типов — в 1993 г. была организована специализированная научно-производственная фирма по разработке инновационных технологий ЗАО «Экостар-Наутех». Ее основу составили научные сотрудники ИХТТИМС СО РАН и инженерно-технические работники организаций Минатома РФ в г.Новосибирске (ФГУП НГПИИ «ВНИПИЭТ» и НИКБ «НЗХК»). В новой организации были проведены исследования по получению гранулированного сорбента на основе ДГАЛ-Cl и начаты работы по созданию промышленной технологии обогащения рассолов Сибирской платформы по получению литиевого концентрата и его использованию.

Выполненные исследования показали возможность получения сорбентов нового поколения на основе ДГАЛ-Cl, имеющего дефектную структуру. В результате укрупненных испытаний были разработаны простые и экономичные способы (Л.Т. Менжерес), позволяющие производить мелкодисперсный продукт с высокоразвитой удельной поверхностью, обеспечивающей в условиях высокой минерализации рассола интеркариционный механизм вхождения молекул хлорида лития в наноразмерное пространство между алюмогидроксидными слоями. Был осуществлён выбор наиболее экономичного способа промышленного синтеза сорбента химическим путём. В результате была предложена промышленная технология получения гранулированного сорбента на основе ДГАЛ-Cl. Сконструированы сорбционно-десорбционные комплексы с неподвижным и движущимся слоями сорбента. Технология сорбционного обогащения и оборудование для её реализации опробовали на пилотных установках. Одновременно разрабатывались новые технологии получения карбоната лития для химических источников тока; высококачественного безводного хлорида лития для производства металла и сплавов с ним, а также моногидрата гидроксида лития, бромида и фторида лития.

Работы ЗАО «Экостар-Наутех» по освоению литиеносных рассолов сибирской платформы позволили уже с 1998 г. планировать создание промышленного производства по получению моногидрата гидроксида лития