RECYKLACE ODPADNÍCH VOD S OBSAHEM LITHIA

Jandová J., Havlák L., Kondás J.
Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Vysoká škola chemicko technologická, Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika
e-mail: Jandovaj@vscht.cz

RECYCLING OF LITHIUM-CONTAINING WASTEWATER

Jandová J., Havlák L., Kondás J.
Department of Metals and Corrosion Engineering, Prague Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic
e-mail: Jandovaj@vscht.cz

Abstract

The world lithium consumption is permanently growing in last 10 years and it is possible to forecast its gradual growth. The main area of lithium consumption is in production of lightweight alloys and primary or secondary lithium batteries. Another significant use of lithium is in lithium compounds, namely Li_2CO_3. Lithium carbonate is the starting material for the industrial production of all other lithium compounds and is itself used in the ceramic and glass industry in large quantities. In the present time most lithium and lithium compounds are produced from lithium bearing silicate ores containing about 1.6-3.6 % Li or from lithium-bearing brines containing 0.06-0.15% Li. Promising alternative sources of lithium are spent lithium batteries or lithium-containing alkaline wastewaters, which are formed during the production of so-called liquid rubber and which were processed in this study. These wastewaters contain between 3-6 g Li/l, 0,4-0,6 g methylalcohol/l, are insignificantly contaminated with Na, Si, Fe, Zn, Al, K and organic compounds, the concentration of which does not exceed 60 mg/l. Lithium, which is present in these solutions as lithium hydroxide was precipitated as Li_2CO_3 using CO_2. This method is based on the different solubility of LiOH and Li_2CO_3 in water and the fact that the solubility of Li_2CO_3 is very low compared with that of alkali metal carbonates present in the wastewaters processed. Approximately 90% lithium precipitation efficiency and entire removing of organic compounds were achieved if the processed wastewaters were condensed up to lithium concentration of 10-12 g/l. Precipitation of Li_2CO_3 was conducted at two steps. During the first step $LiHCO_3$ is formed under the CO_2 excess at 40°C, at the second step more soluble $LiHCO_3$ is transformed to sparingly soluble Li_2CO_3 at 95°C, whilst most impurities remain in the solution. Obtained carbonate precipitates contain from 98.6 to 99.7% Li_2CO_3 depending on the purity of processed wastewater and lithium concentration in the original solution. Such Li_2CO_3 are suitable intermediates for the production of lithium compounds or metallic lithium. Grain size of Li_2CO_3 prepared depends on the impurity concentration in the processed wastewater. Increasing impurity concentration resulted in growing of Li_2CO_3 grain size.

Keywords: recycling, lithium carbonate, precipitation, alkaline wastewater

Abstrakt

Při výrobě tzv. kapalného kaučuku vznikají alkalické odpadní vody s relativně vysokým obsahem lithia, které jsou výhodnou odpadní surovinou pro získávání Li_2CO_3.

Lithium, které je v odpadních vodách přítomno jako hydroxid, se z těchto roztoků sráží ve formě Li_2CO_3 působením CO_2. Pro dosažení přibližně 90% účinnosti separace lithia z roztoku je nezbytné zpracovávané odpadní vody zahustit tak, aby obsahovaly 10-12 g Li/l. Srážení probíhá ve dvou stupních. V prvním stupni působením CO_2 při 40°C vzniká $LiHCO_3$, ve druhém stupni zahříváním reakční směsi při 95°C se rozpustnější $LiHCO_3$ převede na méně rozpustný Li_2CO_3, zatímco většina nečistot zůstává v roztoku. Získané uhličitany v závislosti na čistotě výchozích vod a počáteční koncentraci Li obsahují 98,6 až 99,7% Li_2CO_3 a jsou vhodnou výchozí surovinou pro výrobu dalších sloučenin lithia a kovového lithia. Velikost zrn připravených Li_2CO_3 závisí na obsahu nečistot ve výchozím roztoku.

1. Úvod

Mezi nejvýznamnější oblasti spotřeby lithia patří výroba lehkých slitin pro automobilový, letecký a kosmický průmysl. Rychlý růst spotřeby lithia se očekává pro výrobu primárních a sekundárních Li-baterií, které se používají jako zdroj elektrické energie např. v mobilních telefonech, přenosných osobních počítačích, fotoaparátech, kamerách, hodinkách, signálních zařízeních, medicínských implantátech, aj. S rozvojem elektromobilů bude poptávka po lithiu ještě výrazněji vzrůstat. Lithium a jeho sloučeniny se využívají při výrobě skla a keramiky s extrémní odolností vůči teplotním šokům a prakticky nulovou teplotní roztažností. Ze sloučenin lithia má největší uplatnění Li_2CO_3, který je výchozí surovinou pro výrobu dalších lithných sloučenin a kovového lithia.

V současné době se prakticky veškeré lithium vyrábí z primárních surovin - silikátových rud obsahujících minerály lithia, které mají přibližně 1,6-3,6% Li, nebo ze solných roztoků, tzv. solanek. Přes poměrně vysoký obsah lithia v lithionosných rudách je výroba lithia nebo jeho sloučenin z těchto materiálů poměrně obtížná. Mnohem jednodušší a ekonomičtější je získávání lithiových sloučenin ze solanek, které se nacházejí na dnech vyschlých jezer nebo v solných jezerech. K výrobě lithia se využívají solanky, které obsahují 0,06-0,15 % Li, 1,0-2,0% Mg, 0,6-1,8% K a 7,6-10,4% Na ve formě halových sloučenin zejména chloridů [1].

Perspektivním zdrojem lithia jsou a zejména v budoucnu budou vypotřebované primární i sekundární baterie. Jejich recyklace je zatím velmi omezená, ale v nejbližší době bude výrazně stoupat. Důvodem je, že skládkování těchto baterií, které sice nejsou klasifikovány jako nebezpečný odpad, není bezpečné vzhledem k přítomnosti nespotřebovaného anodového lithia [2, 3]. Dalšími zdroji lithia v České republice jsou odpadní roztoky z chemických výrob. Příkladem jsou odpadní alkalické vody, které vznikají při výrobě tzv. kapalného kaučuku a které zpravidla obsahují 3-6 g Li/l. Lithium se dostává do těchto odpadních vod z organolithného iniciátoru používaného při aniontové polymeraci butadienu v polárním rozpouštědle ve formě hydroxidu.

Cílem této práce bylo z odpadních vod z výroby kapalného kaučuku separovat lithium jako Li_2CO_3. Během srážení Li_2CO_3 sledovat vliv složení výchozích odpadních vod a experimentálních podmínek na jeho čistotu, výtěžnost a granulometrii. Z alkalických roztoků se Li_2CO_3 získává působením oxidu uhličitého podle reakce:

$$2\ LiOH + CO_2 \rightarrow Li_2CO_3 + H_2O \qquad (1)$$

Při srážení se využívá rozdílné rozpustnosti LiOH a Li_2CO_3 ve vodě, tab. 1, a skutečnosti, že rozpustnost Li_2CO_3 je ve srovnání s ostatními uhličitany alkalických kovů přítomných ve zpracovávaných odpadních vodách velmi nízká [1].

Table 1 Solubility of Li_2CO_3 and $LiOH.H_2O$ [g/100g H_2O]

Temperature[°C]	0	20	40	60	80	100
$LiOH \cdot H_2O$	21.6	22.0	23.1	25.6	29.6	-
Li_2CO_3	1.54	1.33	1.17	1.01	0.85	0.72

Uhličitan lithný se při nižších teplotách rozpouští ve vodě za přítomnosti oxidu uhličitého na hydrogenuhličitan lithný:

$$Li_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2\ LiHCO_3 \qquad (2)$$

Při 20°C a parciálním tlaku oxidu uhličitého 0,1 MPa je rozpustnost hydrogenuhličitanu lithného 70g/l. Vznik hydrogenuhličitanu lithného je nežádoucí, protože má za následek snížení výtěžnosti lithia z roztoku. Při teplotách nad 90°C se hydrogenuhličitan lithný rozkládá zpět na Li_2CO_3 :

$$2\ LiHCO_3 \rightarrow Li_2CO_3 + H_2O + CO_2 \qquad (3)$$

Z hodnot rozpustnosti Li_2CO_3 je zřejmé, že účinnost jeho vysrážení bude vzrůstat se vzrůstající koncentrací Li v alkalickém roztoku. Teoreticky pro vysrážení 90% Li je nutné zahustit zpracovávané roztoky na koncentraci 10-12 g Li/l a karbonizaci provádět při teplotách kolem 95°C. To je v souladu s výsledky experimentů popsaných ve studii [4].

2. Materiály a použité experimentální metodiky

Byly zpracovávány dva druhy odpadních vod, které vznikly ve dvou různých cyklech při výrobě kapalného kaučuku. Složení odpadních vod je uvedeno v tab. 2, kde MeOH značí methylalkohol, MTBE methyltercbutylether a PrOx propylenoxid.

Table 2 Composition of wastewater from production of liquid rubber

Sort of wastewater	Concentration of elements or compounds in processed wastewater [mg/l]									
	Li	Na	Fe	Si	Al	Zn	K	MeOH	MTBE	PrOx
OR1	3066.0	51.2	8.5	57.7	1.2	0.0	1.2	454.0	15.0	1.0
OR2	6790.0	31.0	12.2	20.3	2.0	5.4	1.0	587.0	1.0	1.0

Srážení Li_2CO_3 ze zahuštěných roztoků probíhalo za standardního míchání v uzavřené temperované skleněné cele opatřené vodním chladičem, obr. 1.

Při volbě podmínek pro vysrážení Li_2CO_3 z těchto vod jsme vycházeli za závěrů prací [4, 5, 6]. Před srážením byly odpadní louhové vody zahuštěny na koncentraci Li 12-13 g Li/l v destilačním zařízení za současného vydestilování organických látek. Srážení probíhalo ve dvou stupních.

V prvním stupni při teplotě cca 40°C působením CO_2 se vysrážel přebytkem oxidu uhličitého $LiHCO_3$, který se ve druhém stupni při cca 95°C převedl na Li_2CO_3. V prvém stupni srážení byl CO_2 vháněn fritou do zpracovávaných roztoků, které byly udržovány na teplotě 40 °C. Tím se zabránilo ucpávání frity v důsledku nadměrné tvorby Li_2CO_3. Po ukončení srážení byla z aparatury odstraněna frita a vzniklá suspenze byla následně zahřátá na 95°C a udržována na této teplotě po dobu až 3h. Poté byly vysrážené Li-uhličitany odfiltrovány a z filtrátů byly dalším odpařováním při 95°C získány další podíly uhličitanových sraženin.

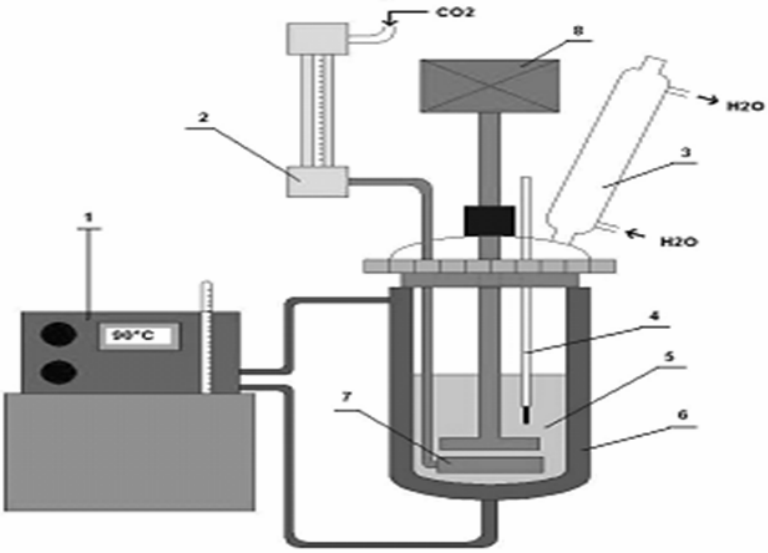

Fig.1 Scheme of apparatus for precipitation of Li_2CO_3: 1-thermostat, 2-gas flow meter, 3- water cooler, 4-thermometer, 5- condensed wastewater, 6-glass vessel, 7- gas inlet, 8-stirrer

Během zavádění CO_2 do zahuštěných odpadních roztoků OR1 a OR2, které trvalo až 2 h, a jejich následném temperování, byly odebírány vzorky suspenze na stanovení obsahu Li ve sraženinách a v odpovídajících matečných roztocích. Vysrážené uhličitany byly podrobeny chemickému rozboru a RTG analýze. Vybrané uhličitany byly promyty horkou vodou pro zvýšení jejich čistoty. Objem promývacích vod byl volen tak, aby ztráta Li_2CO_3 byla maximálně 10%. Typické Li-uhličitany byly podrobeny sítové analýze na laboratorním vibračním analyzátoru firmy Fritsch. Doba sítování byla ve všech případech 30 min a amplituda vibrací byla 10.

3. Naměřené výsledky a jejich diskuse

Průběh srážení Li_2CO_3 ze zahuštěných odpadních vod OR1 a OR2 a následného zahřívání roztoků při 95°C je na obr. 2 a 4. Na počátku karbonizace se v zahuštěných odpadních vodách OR1 koncentrace Li pohybovala v rozmezí 11,0-12,4% Li a v OR2 v rozmezí 12,1-13,3% Li. Závislosti účinnosti vysrážení Li ze zahuštěných roztoků OR1 a OR2 na době srážení a temperování jsou ilustrovány na obr. 3 a 5.

Z naměřených závislostí vyplynulo, že účinnosti 80-90% vysrážení Li_2CO_3 nezávisle na obsahu Li ve výchozím roztoku se dosáhne už po 60 až 90 min zahřívání vzniklé suspenze na 95°C tedy po 180 až 210 min počítáno od začátku zavádění CO_2 do sráženého roztoku při 40°C. Zbytkové koncentrace Li v roztoku se pohybují od 1,2 do 2,0 g/l, což koresponduje s teoretickou rozpustností Li_2CO_3, která je při 100ºC 7,2 g Li_2CO_3/100g H_2O. Tomu odpovídá obsah cca 1,4 g Li/100g H_2O. Průměrná čistota vysrážených uhličitanů je uvedena v tab. 3. Promytím vysrážených Li_2CO_3 je možno u více znečištěných uhličitanů vysrážených z OR1 snížit obsah rozpustných solí alkalických kovů, síry a částečně i obsah Si. Čistota uhličitanů získaných z OR2 se promytím prakticky nezměnila. Z matečných roztoků, které obsahovaly cca 1,5 – 2,0 g Li/l byly odpařováním vykrystalizovány další podíly Li_2CO_3. Tyto uhličitany v závislosti na stupni odpaření a složení výchozího roztoku obsahovaly 98-99% Li_2CO_3.

Table 3 Average purity of precipitated Li_2CO_3

Original solution	Elemental and Li_2CO_3 content [%]						
	Li_2CO_3	Na	Al	Si	Fe	Zn	K, Ca, S
OR1	98.62	0.03	0.05	0.67	0.06	< 0.01	< 0.01
OR2	99.79	< 0.01	0.02	0.11	0.05	0.03	< 0.01

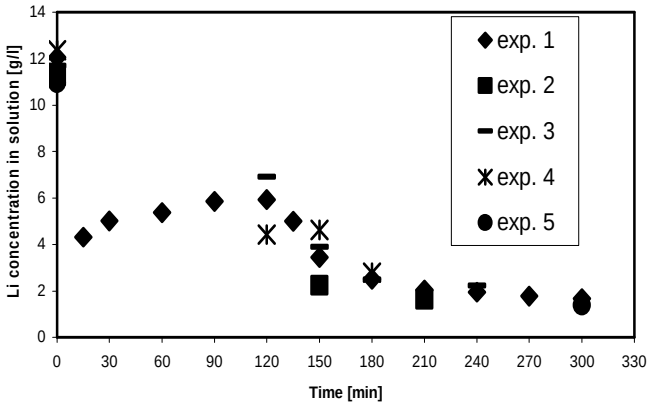

Fig.2 Changes in lithium concentration during precipitation and heating of condensed OR1 solutions

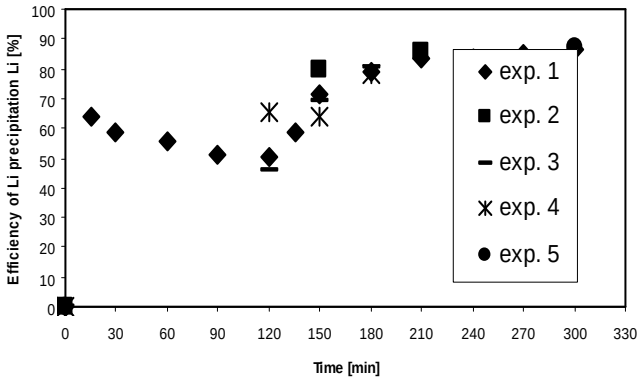

Fig.3 Efficiency of lithium precipitation from condensed OR1 solutions

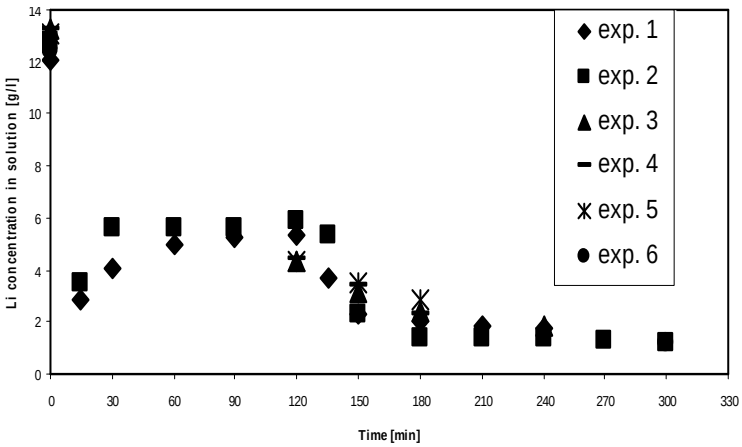

Fig.4 Changes in lithium concentration during precipitation and heating of condensed OR2 solutions

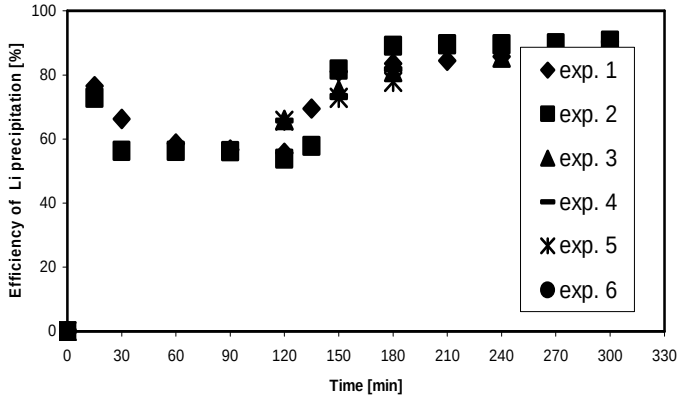

Fig.5 Efficiency of lithium precipitation from condensed OR2 solutions

Změny obsahu Li v Li-uhličitanových sraženinách odebíraných během převařování jsou znázorněny na obr. 6. Je zřejmé, že nezávisle na době převařování se vylučuje Li_2CO_3 srovnatelné čistoty. Reprezentativní výsledky sítové analýzy vysrážených Li_2CO_3 ze zahuštěných roztoků OR1, exp.3 a OR2, exp.2, které byly udržovány na teplotě 95°C po dobu 120 min., jsou zobrazeny na obr. 7 a 8.

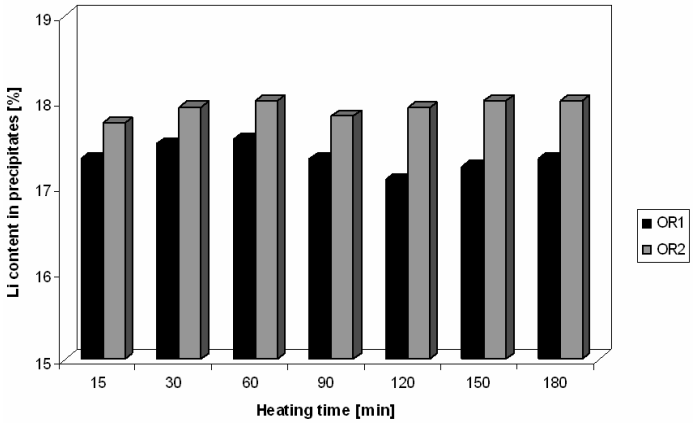

Fig.6 Changes of Li content in carbonate precipitates depending on heating time

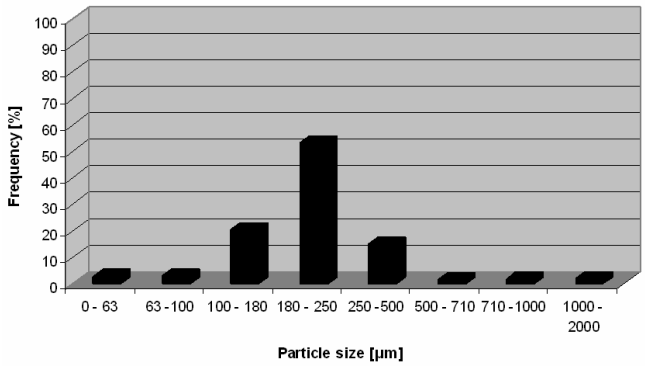

Fig.7 Grain size of Li_2CO_3 prepared from OR1, exp. 3, heating time of 120 min

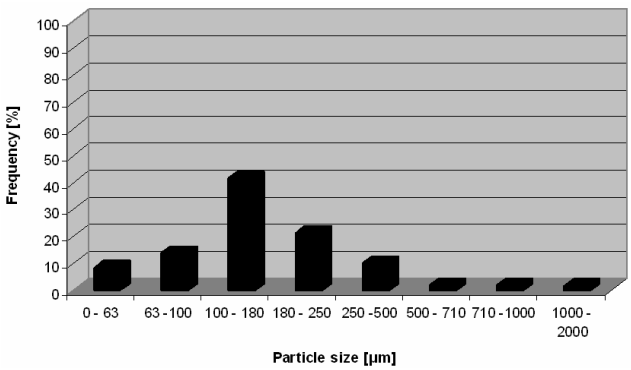

Fig.9 Grain size of Li_2CO_3 prepared from OR2,exp. 2, heating time of 120 min

Z výsledků sítové analýzy vyplynulo, že zastoupení velikostních frakcí ve vysrážených uhličitanech je ovlivněno obsahem nečistot ve výchozí odpadní vodě. Vyšší obsah nečistot způsobuje zvýšení podílu jemnějších frakcí. Je pravděpodobné, že nečistoty působí jako krystalizační zárodky.

4. Závěr

Z výsledků experimentálních prací jednoznačně vyplývá, že odpadní alkalické vody z výroby kapalného kaučuku jsou výhodnou surovinou pro jednoduchý způsob přípravy Li_2CO_3. Praktické využití Li-uhličitanových sraženin je dáno jejich čistotou, která je určena stejně, jako jejich granulometrie obsahem nečistot ve výchozích roztocích. Pro odstranění organických látek a dosažení uspokojivé výtěžnosti je nezbytné zahuštění výchozích odpadních roztoků na koncentraci Li cca 12 g/l, kdy se dosáhne výtěžnosti Li cca 90%. Jak po ekonomické stránce, tak z hlediska čistoty připravených Li_2CO_3 bude výhodnější zpracovávat odpadní vody s vyšším obsahem Li.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu MPO ČR FF-P2/057 a Výzkumných záměrů MSM č. 223100002.

Autoři děkují pracovníkům závodu Kaučuk, a.s. za poskytnutí vzorků odpadních vod.

Literatura

[1] Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 1990. John Wiley & Sons, vol. A15, 407
[2] Castillo, S., Ansart, F., Labberty Robert, C., Portal, J.: Advances in recovering of spent lithium battery compounds. Journal of Power Sources 112, 247-254 (2002)
[3] Alfonso, J. C., Busnardo, N, G., Busnardo, R. G.: Recovery of lithium form primary and secondary batteries, Eds. Gaballah, I., Mishra, B., Solozobal, R., Tanaka M., Proceedings of REWAS, 2004, vol. III, TMS, Warrendale, Pennsylvania, USA, 2783-2785 (2004)
[4] Javorek P., Bičovský K., Chlumecký V.: Optimalizace parametrů alkalického loužení cinvalditového koncentrátu, Výzkumná zpráva VUK Panenské Břežany, Panenské Břežany 1990
[5] Souček V.: Poloprovozní výzkum kapalných kaučuků, Výroba uhličitanu lithného, VII. dílčí zpráva Kaučuku, a.s., Kralupy 1986
[6] Jandová J., Kondás J., Hong N. Vu, Selucká J., Havlák L: Získávání Li_2CO_3 z odpadních surovin., Dílčí zpráva o řešení projektu FF-P2/057, VŠCHT Praha, Praha 2004