

УДК: 546.62:66.094

doi 10.70769/3030-3214.SRT.2.4.2024.39

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИТИЕВЫХ РУД



**Рахимбаев Берик
Сагидоллаулы**

Советник ТОО "Огневский ГОК",
к.т.н., чл.-корр. МАИИ,
Алматы, Казахстан
E-mail: berikrakh@gmail.com



**Хасанов Абдурашид
Салиевич**

Заместитель главного инженера
по науке и инновациям
Алматыского АО «КМК»,
Алматы, Узбекистан
E-mail: abdurashidsoli@mail.ru



**Пирматов Эшмурат
Азимович**

директор ТОО "Silk Way
Constructions", д.т.н., академик
ЕАГН
Алматы, Казахстан

Аннотация. В статье представлен термодинамический анализ процессов переработки литиевых руд. Высокий спрос на литий в энергетике и автомобилестроении требует улучшения технологических процессов его извлечения из руд. В статье представлены результаты термодинамического анализа сульфатирования, гидрометаллургии и хлорирования литийсодержащих руд, таких как сподумен. Рассмотрена возможность получения соединений Li_2SO_4 и Li_2CO_3 с использованием сульфата натрия, карбоната натрия и хлоридов.

Ключевые слова: литиевая руда, сподумен, сульфатирование, гидрометаллургия, термодинамический анализ, хлорирование.

LITIY RUDALARINI QAYTA ISHLASH JARAYONLARINING TERMODINAMIK TAHLILI

**Rahimbayev Berik
Sagidollaulay**

ТОО "Огневский ГОК"
maslahatchisi, texnika fanlari
nomzodi, MAIN akademik
korrespondenti,
Almati, Qozog'iston

**Xasanov Abdurashid
Salievich**

Olmaliq "KMK" AJ Bosh
muhandisining ilm fan va
innovatsiyalar bo'yicha o'rinbosari,
Olmaliq, O'zbekiston

**Pirmatov Eshmurat
Azimovich**

ТОО "Silk Way Constructions"
direktori, texnika fanlari doktori,
YEAGN akademigi
Almati, Qozog'iston

Annotatsiya. Ushbu maqolada litiy rudalarini qayta ishlash jarayonlarining termodinamik tahlili keltirilgan. Litiy metallining texnologik muhim xossalari va energetika, avtomobilsozlik sohalarida qo'llanilishining kengayishi uning rudadan ajratib olinishi jarayonlarini texnologik takomillashtirishni talab qiladi. Maqolada spodumen kabi yuqori litiy miqdoriga ega rudalarning sulfatlanish, gidrometallurgik va xlorldash jarayonlarida termodinamik tahlil natijalari keltirilgan. Natriy sulfat, natriy karbonat va xloridlar qo'llanilgan jarayonlar natijasida Li_2SO_4 va Li_2CO_3 olish imkoniyati ko'rsatib o'tilgan.

Kalit soʻzlar: litiy ruda, spodumen, sulfatlash, gidrometallurgiya, termodinamik tahlil, xlorldash.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF LITHIUM ORE PROCESSING PROCESSES

**Rakhimbaev Berik
Sagidollaulay**

Advisor of "Ognevsky GOK" LLP,
PhD in Engineering,
Corresponding Member of MAIN,
Almaty, Kazakhstan

**Khasanov Abdurashid
Salievich**

Deputy Chief Engineer for Science
and Innovations, Almalyk JSC
KMK, Almalyk, Uzbekistan

**Pirmatov Eshmurat
Azimovich**

Director of "Silk Way
Constructions" LLP, Doctor of
Technical Sciences, Academician of
EAGN
Almaty, Kazakhstan

Abstract. The article presents a thermodynamic analysis of lithium ore processing methods. Increasing demand for lithium in energy and automotive sectors necessitates technological advancements in lithium extraction from ores. The study provides thermodynamic analysis results for sulfation, hydrometallurgy, and chlorination of lithium-bearing ores, such as spodumene. The potential to obtain Li_2SO_4 and Li_2CO_3 through processes involving sodium sulfate, sodium carbonate, and chlorides is demonstrated.

Keywords: lithium ore, spodumene, sulfation, hydrometallurgy, thermodynamic analysis, chlorination.

Введение. Литий используется в отраслях промышленности в качестве компонента таких продуктов, как стекло, керамика, смазочные материалы и литейные сплавы. За последние два десятилетия использование лития в аккумуляторах, особенно для производства автомобилей, привело к увеличению потребности в соединениях лития. Мировой спрос на литий за это время вырос примерно до 60%, и ожидается ежегодный рост на 20% в течение следующих нескольких десятилетий [1, 2]. Такой бум производства лития сопровождается резким повышением его цены, которая за последние несколько десятилетий выросла втрое.

Спрос на этот металл привлек внимание металлургов по всему миру и побудил к разработке новых подходов и методов получения соединений лития из

минерального и техногенного сырья. Извлечение лития из руд сопряжено с более высокими эксплуатационными расходами, чем обычное извлечение из рاسبолов, однако спрос на данный металл делает переработку экономически целесообразной из-за растущей цены на литий.

В настоящее время состояние казахстанской отрасли производства литейной продукции характеризуется отсутствием национальной добычи литейного сырья. Устойчиво растущий спрос на литий со стороны производителей аккумуляторов, вызвавший беспрецедентный рост мировых цен на оксиды лития, при сохраняющейся в обозримом будущем геополитической неопределенности создает благоприятные предпосылки для активизации отечественной литейной индустрии.

Анализ литературы и методы. На госбалансе Республики Казахстан числятся семь месторождений области с учтенными запасами данного металла. Это Бакенное, Юбилейное, Ахметкино, Верхне-Баймурзинское, Медведка, хвостохранилище Маралушинское.

В последние годы в результате как научного, так и технологического укрепления отечественной геологической сферы расширились масштабы геологоразведочных работ, выявлены новые месторождения. На их базе строятся крупные предприятия и разрабатываются перспективные проекты. Однако, в сфере еще много незадействованных возможностей. В связи с этим глава государства Республики Узбекистан Ш. Мирзиёев поручил увеличить добычу ценных и редких металлов.

В портфеле инвестиционных предложений Узбекистана есть разработка месторождения лития «Шавазсай» в Ташкентской области. Его запасы превышают 123 тысячи тонн.

Сподумен является основным минералом, представляющей интерес из-за высокого содержания лития (~8 % в виде Li_2O) [4, 5]. Сподумен – это силикат алюминия лития ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ или $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) группы пироксенов; он встречается в тесной ассоциации с кварцем, полевым шпатом и слюдой [6]. Его цвет может варьироваться от фиолетового, зеленого, желтого, серого или белого, в зависимости от присутствия и концентрации натрия, марганца, железа, магний или титан [6-8].

Сподумен естественным образом присутствует в стабильно-моноклинной форме (глубоко размещены в кристаллической структуре) с высокой степенью

измельчения, и, следовательно, минерал трудно выщелачивать без предварительной обработки. Поддается выщелачиванию после прокаливания при 1000°C до β -тетрагональной формы [5]. Во время термического процесса происходит дислокация Al^{3+} в α -сподумене, приводящая к образованию кристаллической структуры $\alpha\beta$ -сподумена со сравнительно большим объемом кристалла. Это увеличивает подвижность атомов лития, которые затем становятся легко доступными для водных растворов выщелачивающих веществ. Также было показано, что фазовое превращение улучшает измельчение, поскольку β -сподумен относительно мягкий и слоистый.

Перед гидрометаллургической обработкой литиевые руды подвергаются обжигу с различными солями, которые определяют способы обжига – сульфатизирующий, щелочной или хлорирующий.

Результаты и обсуждение. Данная статья посвящена термодинамическим расчетам реакций обжига (сульфатизационный, щелочной, хлорирование) литийсодержащего сырья. расчеты проводились с использованием программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research Stainless Steel Copper Zinc Metals. Данный программный комплекс предназначен для моделирования равновесных термодинамических состояний и процессов на компьютере. База данных по термодинамическим свойствам веществ, входящая в состав программного комплекса, является компилятивной.

Сульфатизирующий обжиг сподуменных руд

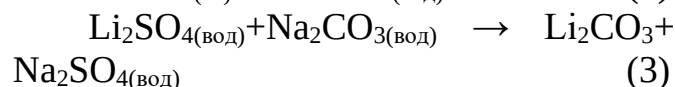
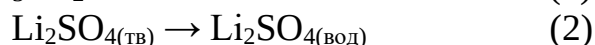
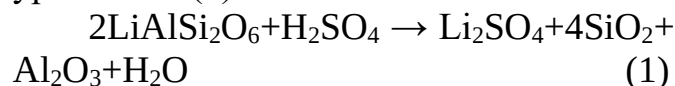
В процессе сульфатизации сульфаты щелочных металлов, серная кислота или газообразный SO_3 в присутствии воды и кислорода используются в качестве реагентов для получения растворимого сульфата лития, который может быть выщелочен водой. Преимущества этого процесса заключаются в высокой стабильности и растворимости сульфата лития в водной фазе во время выщелачивания.

Недостатками являются трудности получения карбоната лития высокой чистоты, возникающие в результате неселективности сульфатных реагентов по отношению к другим металлам, таким как Al, Na, Mg, Fe и K. Алюминий и примеси железа могут быть значительными, так что при их осаждении из фильтрата уносится некоторое количество лития, снижая общее извлечение лития [9]. Присутствие некоторых щелочных металлов также влияет на чистоту конечного продукта, поскольку они выщелачиваются вместе с литием, и их отделение становится сложным из-за сродства с литием.

В процессе сульфатизации расходуется большое количество реагентов, что влияет на экономическую целесообразность процесса [11, 12]. Сульфаты калия, аммония и натрия успешно используются для извлечения лития из литийсодержащих минералов.

Сульфатизацию руды серной кислотой ведут при температуре около 250°C . Исследования Салакджани и др. [10] показывают, что для обычного обжига достаточно одного часа, в то время как для обжига с применением СВЧ-нагрева требуется всего 20 с. Важно, чтобы этот процесс проводился при температуре

ниже 337°C , чтобы предотвратить испарение кислоты [19]. В ходе этого процесса H^+ кислоты хемоселективно обменивается на Li^+ сподумена, как указано в уравнении (1), с образованием водорастворимого Li_2SO_4 . Водорастворимая часть процесса обжига выщелачивается водой в соответствии с согласно уравнению (2) осаждение извести проводят при 90°C для регулирования pH и удаления примесей из раствора. Карбонат лития извлекают добавлением раствора карбоната натрия к экстракту, как указано в уравнении (3):



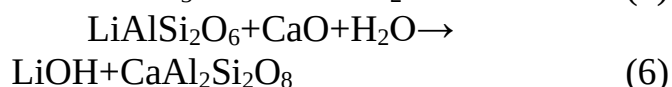
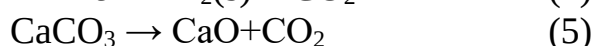
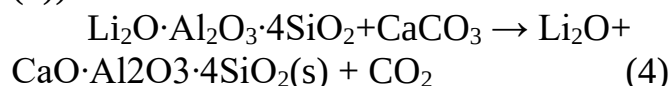
Следует отметить, что просачивание кислоты через руду для ионного обмена является стадией, определяющая скорость реакции.

В отличие от газообразных реагентов, при использовании жидких реагентов усложняется их проникновение через крошечные поры и трещины, тем самым замедляя химические процессы [13].

Обжиг с применением щелочных соединений

Этот процесс выигрывает благодаря экономичности и неагрессивному характеру соли, используемой в качестве реагента, по сравнению с кислотным процессом, который требует использования концентрированной кислоты [23]. Он включает обжиг литийсодержащей руды с известью или известняком в диапазоне температур $100-205^\circ\text{C}$ или $825-1050^\circ\text{C}$ соответственно. Обжиг с известняком определяется уравнением (4). Li_2O выщелачивают водой с получением

водного LiOH [21, 22], который отделяют от остаточных твердых частиц фильтрацией. Известняк изначально подвергается обжигу для получения CaO (уравнение (5)). Руду обжигают с CaO в присутствии воды для получения LiOH (уравнение (6)).



Полученный гидроксид лития может быть преобразован в LiCl или LiCO₃ путем реакции с соляной кислотой или диоксидом углерода соответственно.

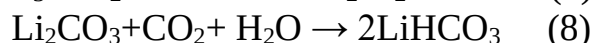
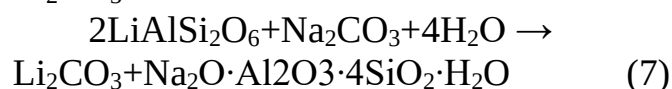
Хлорирующий обжиг

Использование газообразного хлора и хлорсодержащих солей при переработке полезных ископаемых является наименее рассматриваемым процессом из-за токсичности газообразного хлора, который может выделяться вместе с продуктами, и высокой стоимости коррозионностойкого оборудования, необходимого для этого процесса. Однако хлорная металлургия имеет ряд преимуществ при переработке полезных ископаемых. Основным преимуществом является высокая селективность хлора и сравнительно более низкая рабочая температура. Образующиеся хлориды имеют низкую температуру плавления и кипения точки и легко отделяются от отходов из-за разницы давлений паров [14-16]. Кроме того, использование хлора приводит к высокому извлечению металлов, что облегчает переработку низкосортных руд.

Другие способы переработки сподуменовых руд

Другими менее известными спосо-

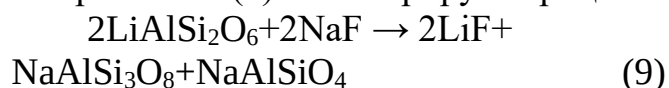
бами обогащения литиевых руд, заслуживающими обсуждения, являются карбонизирующий обжиг и фторирование. Карбонат лития может быть получен путем карбонизации литийсодержащей руды карбонатом натрия при температуре от 525 до 675°C с последующим непосредственным выщелачиванием или гидротермальным разложением (от 90 до 225 °C) перед выщелачиванием [17]. Реакции процесса (уравнения (7) и (8)) должны осуществляться при температурах, подходящих для отдельных литийсодержащих руд (1080, 850, 980 и 870°C соответственно для петалита, лепидолита, эвкриптита и сподумена). Они указали на необходимость проведения этого обжига в присутствии хлоридов щелочных металлов, сульфата щелочного металла или диоксида углерода, которые действуют в качестве катализатора процесса. Однако было указано особое предпочтение хлориду или сульфату натрия и калия. С помощью этого процесса можно было бы извлечь 75-97% лития, содержащегося в руде. Авторы способа [17] выделили некоторые преимущества этого процесса, которые включают возможность использования Na₂CO₃ в качестве единственного реагента для получения Li₂CO₃ высокой чистоты.



Благодаря этому изобретению было проведено несколько других исследований для его оптимизации [18, 19]. Чен и др. [18] выщелачивали огарок концентрата сподумена под давлением с карбонатом натрия в автоклаве, что позволило получить 94% карбоната лития с чистотой 99,6%. Исследования дос Сантоса и

др. [19] с использованием карбоната натрия в смеси с хлоридом натрия, привели к 70%-ному выходу лития.

Единственный отчет о фторированном обжиге, доступный в литературе, был выполнен Rosales et al. [20]. Авторы проводили обжиг NaF со сподуменом при 600 °C при следующих соотношениях: сподумен: NaF от 1:1 до 1:2,5 и время 4 ч. Было достигнуто максимальное извлечение лития на 90%, при соотношении сподумена:NaF=1:2 и времени обжига 2 ч. Уравнение (9) иллюстрирует процесс:



В литературе мало информации о термодинамике подходов к обогащению сподумена.

В этой статье рассматривается термодинамическое моделирование различных реакций, происходящих при переработке литийсодержащего сырья, встре-

чающихся в литературе, с использованием программного обеспечения HSC Chemistry версии 5.11.

Стандартная свободная энергия Гиббса изменяется в зависимости от температуры для следующих реакций, протекающих при обжиге сподумена с использованием различных реагентов (сульфатирующих, щелочных, фторированных, карбонизирующих и хлорирующих агентов) по уравнениям 10-22.

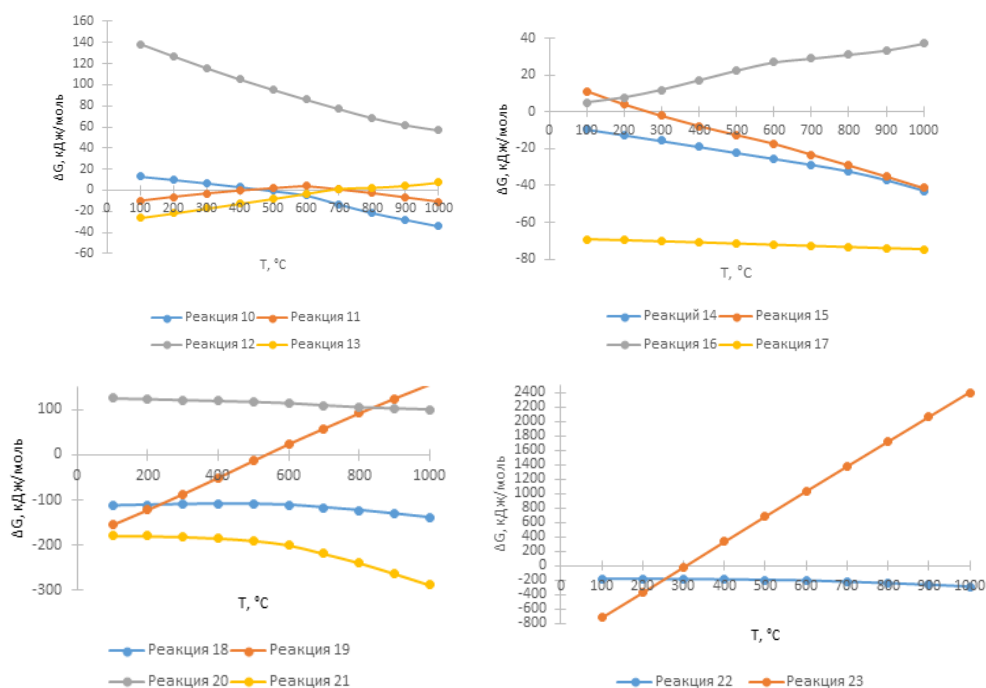
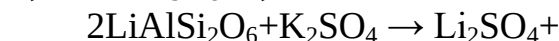
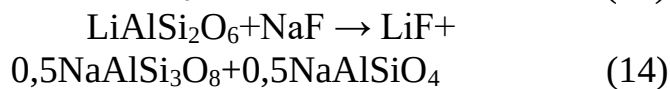
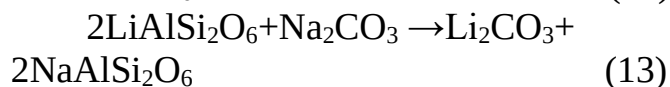
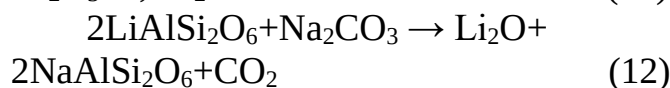
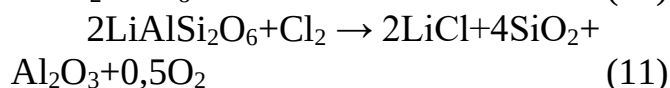
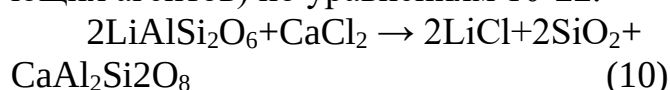
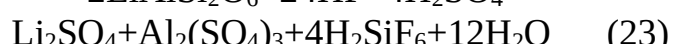
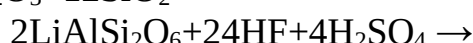
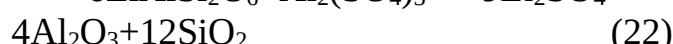
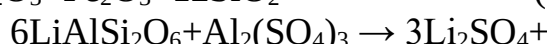
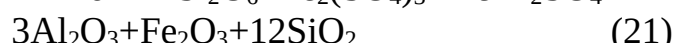
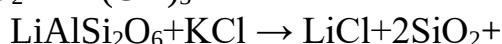
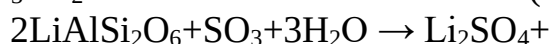
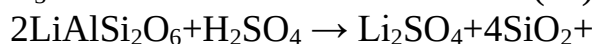


Рис.2. Стандартные энергии Гиббса обжига сподумена (реакции (10-23) в зависимости от температуры.



Заклучения. Из рисунка 2 следует отметить, что все реагенты, используемые в литературе для щелочного обжига, сульфатизации, фторирования, хлорирования (за исключением KCl) и карбонизации с получением Li_2CO_3 , были самопроизвольными в течение всей рабочей температуры обжига сподуме-

новых руд. Хлорирование с KCl и карбонизация с получением Li_2O были единственными процессами, которые не являются термодинамически благоприятными во всем диапазоне температур. Все реагенты для сульфатизирующего обжига, за исключением K_2SO_4 и возможного процесса карбонизации, показали реакционную способность в зависимости от температуры. Сульфатирование и хлорирование с использованием Na_2SO_4 , SO_3 и Cl_2 , а также процесс самопроизвольного карбонизации целесообразны только при низких температурах; они неосуществимы при высоких температурах.

Но наиболее практический интерес представляет реакция 23. Термодинамический анализ данной реакции показал, что она начинается при довольно низких температурах. Исходя из этого, можно сделать предположение о взаимодействии данных материалов уже в твердой фазе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитические исследования компании Roskill по литию. URL: <https://roskill.com/market-report/lithium/>
2. Г.В. Зими́на, А.М. Потапова, И.Н.Смирнова Химия и технология лития. Учебное пособие Москва, 2014 ст.60.
3. Pillot, C. The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2015–2025. In Avicenne Energy, Proceedings of the 18th International Meeting on Lithium Batteries; Chicago, IL, USA, 19-24 June 2016, ENSAM: Paris, France, 2016.
4. Salakjani, N.K.; Singh, P.; Nikoloski, A.N. Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 1: Conventional heating. Miner. Eng. 2016, 98, 71-79.
5. Zelikman, A.N.; Belyaevskaya, L.V.; Samsonov, G.V.; Krein, O.E. Metallurgy of Rare Metals; Program for Scientific Translations: Jerusalem, Israel, 1966.
6. Cla_y, E.W. Composition, tenebrescence and luminescence of spodumene minerals. Am. Mineral. 1953, 38, 919-931.

7. Gabriel, A.; Slavin, M.; Carl, H.F. Minor constituents in spodumene. *Econ. Geol.* 1942, 37, 116-125.
8. Salakjani, N.K.; Singh, P.; Nikoloski, A.N. Production of Lithium—A literature Review Part 1: Pretreatment of Spodumene. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 2020, 41, 335-348.
9. Dwyer, T.E. Recovery of Lithium from Spodumene Ores. U.S. Patent No. 2801153A, 30 July 1957.
10. Salakjani, N.K.; Singh, P.; Nikoloski, A.N. Acid roasting of spodumene: Microwave vs. conventional heating. *Miner. Eng.* 2019, 138, 161-167.
11. Choubey, P.K.; Kim, M.; Srivastava, R.R.; Lee, J.; Lee, J.-Y. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Miner. Eng.* 2016, 89, 119-137.
12. Meshram, P.; Pandey, B.D.; Mankhand, T.R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy* 2014, 150, 192-208.
13. Maurice, A.; Macewan, J.U.; Olivier, C.A. Method of Producing Lithium Carbonate from Spodumene. U.S. Patent No. 3,017,243, 16 January 1962.
14. Kanari, N.; Allain, E.; Joussemet, R.; Mochón, J.; Ruiz-Bustanza, I.; Gaballah, I. An overview study of chlorination reactions applied to the primary extraction and recycling of metals and to the synthesis of new reagents. *Thermochim. Acta* 2009, 495, 42-50.
15. Kanari, N.; Mishra, D.; Mochón, J.; Verdeja, L.F.; Diot, F.; Allain, E. Some kinetics aspects of chlorine-solids reactions. *Rev. Metal.* 2010, 46, 22-36.
16. Gaballah, J.; Kanari, N.; Djona, M. Use of chlorine for mineral processing, metal extraction and recycling via synthesis of new reagent. *Chloride Metall.* 2002, 1, 203-225.
17. Maurice, A.; Olivier, C.A. Carbonatizing Roast of Lithium Bearing Ores. U.S. Patent No. 3,380,802, 30 April 1968.
18. Chen, Y.; Tian, Q.; Chen, B.; Shi, X.; Liao, T. Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process. *Hydrometallurgy* 2011, 109, 43-46.
19. Dos Santos, L.L.; do Nascimento, R.M.; Pergher, S.B.C. Beta-spodumene: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{:NaCl}$ system calcination: 19 A kinetic study of the conversion to lithium salt. *Chem. Eng. Res. Des.* 2019, 147, 338-345.
20. Rosales, G.D.; Resentera, A.C.J.; Gonzalez, J.A.; Wuilloud, R.G.; Rodriguez, M.H. Efficient extraction of lithium from spodumene by direct roasting with NaF and leaching. *Chem. Eng. Res. Des.* 2019, 150, 320-326.
21. Meshram, P.; Pandey, B.D.; Mankhand, T.R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy* 2014, 150, 192–208.