

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

Фуреев Илья Леонидович

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНАТА ЛИТИЯ
ИЗ ВЫСОКОКАРБОНАТНЫХ ЛИТИЕВЫХ СЛЮДИСТЫХ РУД

Специальность 2.6.2 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Криволапова Ольга Николаевна

Москва – 2026

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В современном мире литий является одним из ключевых элементов научно-технического прогресса. Его исключительные характеристики делают этот металл незаменимым для передовых отраслей промышленности. Наибольшее применение литий находит в производстве аккумуляторных батарей, создании специальных сплавов, изготовлении стеклокерамических материалов, а также в системах кондиционирования и охлаждения. Кроме того, он востребован при выпуске полимерных материалов, смазочных составов, дезинфицирующих препаратов для очистки воды и других важных сферах. Особенно перспективно использование литиевых соединений в высокотехнологичных областях: при создании ультралегких металлических композиций, оптических элементов для электронных устройств, лазерного оборудования, а также в атомной энергетике и специализированной оптике. Литий в соответствии с Распоряжением Правительства Российской Федерации от 30 августа 2022 г. № 2473-р отнесен к перечню основных видов стратегического минерального сырья. Стратегическая значимость лития для обеспечения технологического суверенитета определяет необходимость создания эффективных и экологичных технологий производства востребованных литийсодержащих соединений. Разработанная в данной работе технология, апробированная на рудах Шавазсайского месторождения, ориентирована на преодоление технологических ограничений и применима для переработки аналогичного сырья. Вышесказанное актуализирует необходимость разработки и применения технологий получения карбоната лития для освоения минерально-сырьевой базы, в том числе месторождений с небогатимыми рудами, переработка которых традиционными методами нерентабельна или невозможна.

Одним из таких сложных объектов являются высококарбонатные слюдяные руды, представителем которых является Шавазсайское месторождение. Эти руды характеризуются низким содержанием лития (около 0,5% Li_2O), высокой карбонатностью (до 35%) и тонким сростанием литийсодержащей слюды (Mg-полилитионита или Li-F-алюмоселадонита) с алюмосиликатной матрицей при отсутствии контрастности свойств, что исключает возможность эффективного обогащения традиционными методами. Существующие технологии переработки подобного сырья – кислотное вскрытие, хлорирующий обжиг, спекание с известью – обладают серьезными недостатками: высокий удельный расход реагентов, образование больших объемов опасных отходов, получение разбавленных растворов с большим количеством примесей, что в конечном итоге снижает экономическую и экологическую целесообразность процессов. Перспективным направлением является метод сульфатизирующего обжига с использованием доступных реагентов, позволяющий перевести литий в водорастворимую форму с последующим концентрированием и очисткой продуктивного раствора. Особый интерес представляет

применение в качестве сульфатизирующего агента гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – отхода химического производства, что обеспечивает не только снижение себестоимости, но и решает вопрос утилизации техногенного сырья. Для глубокой очистки и концентрирования лития из сложных по составу растворов наиболее эффективны сорбционные методы, основанные на селективном удалении примесных многозарядных катионов на фоне избытка однозарядных ионов щелочных металлов.

Большой вклад в развитие технологий металлургии лития, изучение свойств его соединений и технологий переработки литийсодержащего сырья внесли выдающиеся отечественные учёные: Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В., Набойщикова Т.Ф., Ковда Г.А., Шелкова С.А., Алексеева Р.Н., Маковецкая М.А., Кулифеев В.К., Ватулин И.И., Миклушевский В.В., Тарасов В.П., Волков В.В., Головкин В.В. и другие.

Актуальность диссертационной работы подтверждается выполнением её в рамках проекта № 63/5401-Д от 06.03.2023 по теме: «Лабораторные исследования по разработке оптимальной технологической схемы производства карбоната лития из литиевых руд месторождения «Шавазсай».

Целью работы являлось создание технологии переработки высококарбонатных бедных слюдистых литиевых руд и литийсодержащих растворов, аналогичных месторождению Шавазсай, с получением карбоната лития марки ХЧ, соответствующего требованиям ТУ 6-09-3728.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Анализ известных технологий обогащения и переработки литиевых слюдистых руд;
2. Подготовка методик для исследования вещественного состава руды месторождения Шавазсай и аналитического контроля продуктов, полученных в результате проведения экспериментов;
3. Изучение вещественного состава руды месторождения Шавазсай, включая химический и гранулометрический анализ, минеральный анализ, оценку распределения основных, попутных ценных компонентов и вредных примесей по классам крупности, изучение распределения ценных и попутных компонентов по крупности, фазам-концентраторам, морфологии частиц, анализ поверхности и характера сростания с минералами, изучение распределения сростков ценных минералов с рудными и нерудными минералами по качеству;
4. Исследование технологических показателей вскрытия руды месторождения Шавазсай методом обжига с солями сульфатов и последующим водным выщелачиванием с выделением карбоната лития из продуктивного литийсодержащего раствора;

5. Изучение процессов сорбции и десорбции компонентов продуктивного литийсодержащего раствора, полученного методом обжига руды с солями сульфатов и последующим водным выщелачиванием;

6. Получение карбоната лития марки ХЧ, соответствующего требованиям ТУ 6-09-3728;

7. Разработка технологии переработки высококарбонатной слюдистой руды месторождения Шавазсай с получением карбоната лития марки ХЧ за счет спекания руды с гипсом (отход Алмалыкского химического завода) и применения технологии сорбционного извлечения лития с использованием органических катионитов, обладающих селективностью к двух- и многозарядным ионам, в присутствии избытка однозарядных ионов щелочных металлов.

Научная новизна

1. Исследованы закономерности влияния соотношения руда:гипс, температуры и крупности помола на механизм сульфатизации при спекании слюдистых литиевых минералов, которые позволили установить, что при соотношении 1:0,3, температуре 950°C и крупности менее 100 мкм происходит переход лития в водорастворимую форму с извлечением до 95,25% в продуктивный раствор за счет минимизации образования нерастворимых силикатов, блокирующих доступ выщелачивающего агента к целевым литийсодержащим соединениям.

2. Предложен механизм обратной сорбции лития на сильноосновном сульфокатионите Токем-160, заключающийся в селективном удалении двух- и многозарядных катионов-примесей из продуктивного литийсодержащего раствора на фоне избытка однозарядных ионов, который обеспечивает концентрирование лития от 622 мг/л до 7,64 г/л и степень извлечения 99,88% за счет использования рядов селективности ионообменных смол и работы производимого в РФ сорбента в кислой среде (pH=3,2).

3. Полученные термодинамические и кинетические характеристики процессов спекания и сорбции применены для разработки промышленной технологии переработки высококарбонатной литиевой слюдистой руды и могут быть использованы для оптимизации режимов получения карбоната лития марки ХЧ, соответствующего требованиям ТУ 6-09-3728.

Практическая значимость и реализация результатов работы

1. Разработан способ селективного сорбционного извлечения лития из продуктивных растворов (патент РФ № 2842445 от 26.06.2025).

2. Разработана и зарегистрирована технологическая инструкция на производство карбоната лития из высококарбонатных литиевых слюдистых руд, установлены оптимальные технологические параметры по всем переделам с получением карбоната лития марки ХЧ, соответствующего требованиям ТУ 6-09-3728 (Технологическая инструкция на производство

карбоната лития из высококарбонатных литиевых слюдистых руд, ТИ 02-358554791-2025 от 14 мая 2025 года).

3. В АО «Гиредмет» ГК «Росатом» 20 мая 2025 г. проведены опытно-промышленные испытания способа получения карбоната лития из высококарбонатных литиевых слюдистых руд (Акт проведения опытно-промышленных испытаний способа получения карбоната лития из высококарбонатных литиевых слюдистых руд от 20 мая 2025 г.).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Факторы (крупность помола исходного сырья и спека, температура спекания, соотношение компонентов в шихте и т.д.) и технологические параметры процессов подготовки и спекания компонентов шихты.

2. Параметры процесса выщелачивания спека руды Шавазсайского месторождения, оказывающие влияние на перевод лития в водорастворимые соединения и впоследствии на полноту извлечения ценного компонента в продуктивный литийсодержащий раствор.

3. Оптимальный режим обратного сорбционного извлечения лития из продуктивного литийсодержащего раствора при использовании широко распространенной и производимой в Российской Федерации ионообменной смолы.

Обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечена применением современного исследовательского оборудования и аттестованных методик. Полученный значительный массив экспериментальных данных обрабатывался с использованием специализированного программного обеспечения и статистических процедур для минимизации погрешностей и визуализации распределений. Комплексный подход включал методы гравиметрического анализа, спектрофотометрии, сканирующей зондовой микроскопии, моделирование физико-химических процессов. Устойчивость выявленных закономерностей подтверждена воспроизводимостью экспериментов и согласуется с результатами других авторов. Научная обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов, сформулированных в диссертационной работе, подтверждена результатами опытно-промышленных испытаний разработанной технологии, в ходе которых были достигнуты проектные технологические показатели.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 6 научных международных конференциях, симпозиумах и совещаниях, в их числе: IV Всероссийской конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» 2023, г. Апатиты, «XII международный конгресс Цветные металлы и минералы» 2024, г. Красноярск, «Корпоративный нефтегазовый форум» 2024, г. Тюмень, «Неделя горняка» 2025, г. Москва, Московский международный конгресс обогатителей 2025, г. Москва, Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых «17 международная научная школа молодых ученых и специалистов» 2025, г. Москва, Евразийский форум «Литий 2025», г. Москва.

Публикации

По материалам диссертации имеется 7 публикаций, включая 3 статьи в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 3 тезисов в сборниках трудов международных конференций и 1 патент Российской Федерации.

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, пяти разделов основного содержания, заключительной части с выводами, библиографического списка из 177 источников и восьми приложений. Общий объем работы составляет 159 страниц, включая 76 табличных форм представления данных и 38 графических иллюстраций (диаграммы, схемы, фотоматериалы).

Личный вклад автора

Автором самостоятельно выполнена систематизация и критический анализ научной литературы по тематике работы; разработка методики, подготовка и реализация экспериментальной программы; формулирование выводов на основе полученных результатов. Личное участие также выразилось в подготовке публикаций и написании текста диссертационного исследования.

Благодарности

Автор выражает особую благодарность научному наставнику, к.т.н. Головки Валерию Васильевичу и научному руководителю, к.т.н. Ольге Николаевне Криволаповой за постоянную поддержку, направление в исследованиях и обсуждение результатов. Автор признателен сотрудникам АО «Гиредмет», АО «ВНИИХТ», АО «ВНИПИпромтехнологии» и кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСИС».

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В первом разделе представлены следующие основные положения:

- литий — высокореакционноспособный щелочной металл, образующий соединения преимущественно в степени окисления +1, наиболее универсальным из которых для мировой промышленности является слаборастворимый карбонат (Li_2CO_3). Основными промышленными минералами являются сподумен, лепидолит, петалит и амблигонит, которые значительно различаются по содержанию Li_2O (от 2,5% до 10%), плотности, твердости и, как следствие, способам переработки. Разнообразие физико-химических свойств этих минералов определяет различия в методах их вскрытия и требованиях к качеству получаемых концентратов.

- мировой рынок лития характеризуется высокой волатильностью, драйвером которых является спрос на литий-ионные аккумуляторы для электромобилей и накопителей энергии.

- кислотные методы вскрытия литиевых руд Шавазсайского месторождения нерентабельны из-за большого удельного расхода кислот, связанного с высоким содержанием карбонатов в руде, большими энергозатратами, значительными затратами на складирование и захоронение большого количества твердых отходов;

- спекание руды с окислом и хлоридом кальция, несмотря на использование относительно дешевых реагентов, также малоперспективно, вследствие получения разбавленных литийсодержащих продуктивных растворов, содержащих большое количество примесей; технология производит большое количество опасных отходов;

- высокая температура обжига и трудности улавливания возгонов лития и других щелочных элементов делают процесс обжига с известняком и хлорирующий обжиг руды с хлористым кальцием, известняком и пиритным огарком весьма сложным для промышленного освоения, кроме того, эти методы имеют высокое энергопотребления и большое количество опасных твердых и газообразных отходов;

- технология спекания руды с гипсом является наиболее перспективной для данной руды, кроме того, в районе месторождения накоплены большие запасы гипса – отходы Алмалыкского химического завода, который может использоваться как реагент для вскрытия.

Применение сорбционной технологии является наиболее перспективным при переработке литийсодержащих растворов выщелачивания спеков.

В развитие метода обжига с гипсом, как создающего самую высокую прибыль и наносящего наименьший вред окружающей среде, предлагается, для повышения извлечения, исследовать технологию в соотношении руда:гипс = 1:0-0,5. Исследовать влияние различных сульфатизирующих агентов, температуры, Т:Ж и времени процесса на извлечение, крупности измельчения компонентов шихты и спека. Принятая схема замкнута по воде и не имеет жидких

отходов. Твердые отходы утилизируются в производстве цемента, в качестве глинистого компонента сырьевой смеси. Предусмотрено использование твердых отходов гидрометаллургического завода при производстве цемента на действующем Ахангаранском цементном заводе (ПО «Ахангаранцемент», г. Ахангаран).

Во втором разделе приведены методы исследований, которые использовались при проведении последующих работ. Химический состав проб определен с помощью СП-АЭС, ААС, РФА, ИК-Фурье спектроскопией. Регистрация ИК-спектров выполнена с помощью Фурье – спектрометра Prestige-21 фирмы SHIMADZU в диапазоне 4000-400 см⁻¹. Пробоподготовка осуществлена методом таблетирования с бромидом калия. Зарегистрированные значения максимумов сопоставлены с положениями полос в ИК-спектрах известных веществ. Рентгенофазовый анализ проб проведен на дифрактометре «D2 Phaser» фирмы Bruker. Идентификация фаз осуществлена с использованием базы данных JCPDS-PDF2. Обработка данных рентгеновской дифракции проведена с помощью универсальной программы DIFFRAC.EVA.

Исследование гранулометрического состава (класс -0,040 мм) проведено методом лазерной дифракции с помощью анализатора Beckman Coulter LS 13320.

Прозрачно-полированные шлифы изготовлены на станках компании «Геотул». После подготовки поверхности на шлифовальном порошке SiC M10 заготовка была приклеена на предметное стекло эпоксидной смолой L с отвердителем GL2. После полимеризации смолы заготовка была отрезана от стекла на толщине 300 мкм.

Исследование образцов проведено с использованием поляризационного микроскопа Axioscope 5 (Carl Zeiss) в режимах проходящего и отраженного света. Аппарат укомплектован цифровой камерой AxioCam 305 color, обладающей следующими характеристиками: матрица 5 Мп, расширенный динамический диапазон и система терморегуляции на элементах Пельтье, обеспечивающая минимизацию шумов при цифровой съемке.

Дополнительные исследования выполнены на сканирующем электронном микроскопе Vega3 (Tescan, Чехия) с приставкой энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments (Великобритания). Анализ проведен на предварительно подготовленных прозрачно-полированных и композитных шлифах, которые предварительно изучены оптическими методами. С помощью ЭДС-анализатора определен элементный состав в локальных точках диаметром 1-8 мкм (в зависимости от средней атомной массы минерала) с пределом обнаружения 0,1% по массе. Для анализа минерального и гранулометрического состава проб по цифровым микрофотографиям шашек использован оптико-геометрический анализатор «Минерал С7» (разработка ООО «СИАМС», Екатеринбург).

В третьем разделе проведен комплекс минералогических исследований, с использованием оптической микроскопии проходящего и отраженного света, а также сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом состава минеральных фаз, обработка цифровых изображений с помощью оптико-геометрического анализатора структур руд «Минерал С7» и расчет основных минералого-технологических параметров руд. В таблице 1 представлен минеральный состав технологической пробы.

Таблица 1 — Минеральный состав технологической пробы

Минерал	Количество (мас.%)
Кварц	32,38
Железистый доломит	25,49
Mg-полилитионит	12,85
Ортоклаз	12,13
Кальцит	9,87
Альбит, упорядоченный	5,04
Сульфиды	1,60
Флюорит	0,64
Угlistое вещество	0,26
ИТОГО	100,00

Наиболее близко обнаруженная литийсодержащая слюда соотносится с полилитионитом (за исключением высоких содержаний Mg), и алюмоселадонитом (за исключением высоких содержаний Li и F). Поэтому литийсодержащая слюда месторождения Шавазсай может быть названа Mg-полилитионитом или Li-F-алюмоселадонитом. На рисунке 1 представлена диаграмма химического состава литийсодержащей слюды месторождения Шавазсай.

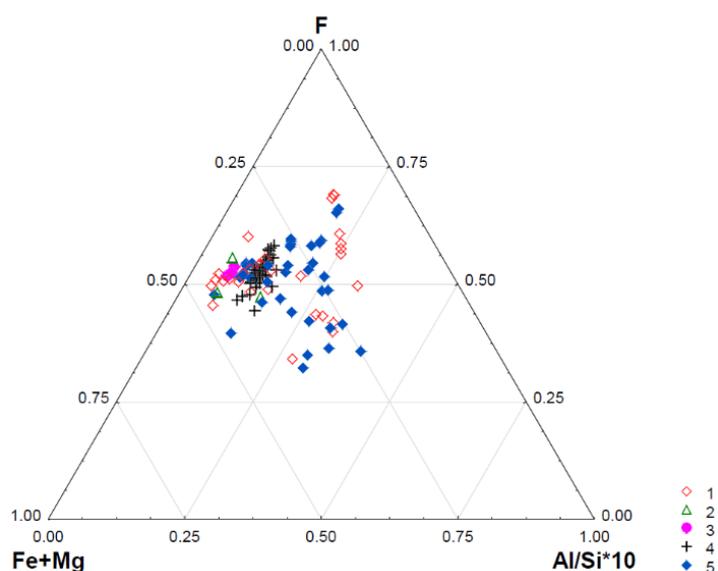


Рисунок 1 — Треугольная диаграмма состава литийсодержащих слюд месторождения Шавазсай. 1 – образец №1, 2 – образец №2, 3 – образец №3, 4 – образец №4, 5 – образец №5

В таблице 2 представлен химический состав литийсодержащей слюды.

Таблица 2 — Содержание элементов в литийсодержащей слюде месторождения Шавазсай по данным энергодисперсионного анализа 129 фаз (в мас.%)

Элемент	Li	O	F	K	Al	Si	Mg	Fe	Na	Ca	Ti
Среднее содержание	3,0	42,6	7,7	7,1	6,2	28,9	5,9	0,9	0,3	0,2	0,2

Наиболее типичной формой выделения литийсодержащей слюды являются гнезда микронного размера и тонкие нитевидные вроски в алюмосиликатной матрице породы или карбонатов, изображенные на рисунке 2.а.

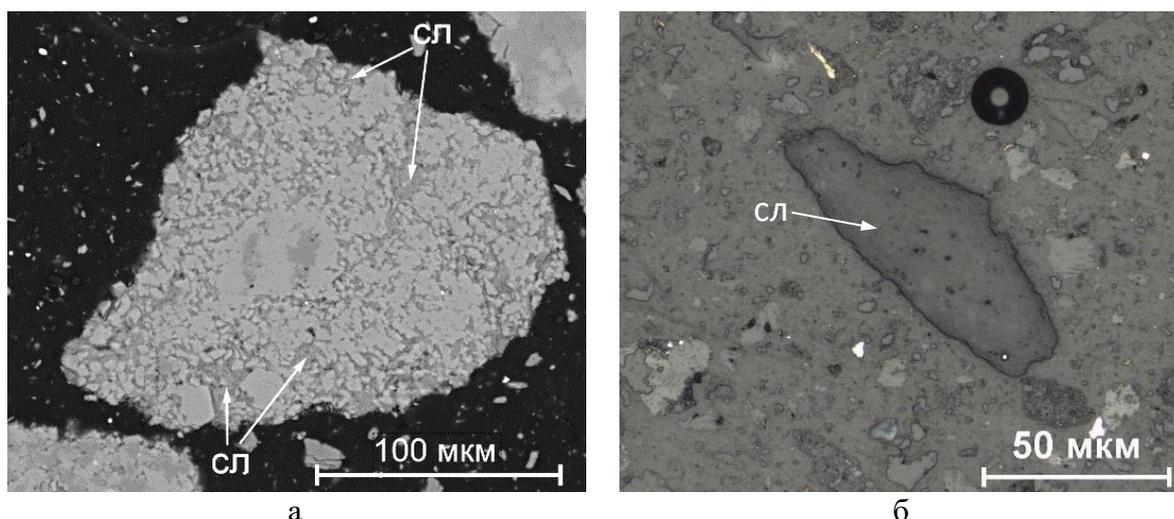


Рисунок 2 — Микрофотографии литийсодержащей слюды (сл): а - образующей тонкую сеть прорастаний в алюмосиликатной матрице, б – единичное проявление удлиненного сплошного выделения

Более крупные гнезда литиевой слюды сплошного сложения, представленные на рисунке 2.б, редки и не влияют на обогатимость руды. Основная часть литиевой слюды находится в сростках среднего качества (25-75%), вне зависимости от крупности выделений. Это обусловлено тонкими сростками литиевой слюды с алюмосиликатными минералами породы или карбонатов, что препятствует эффективному раскрытию литиевой слюды при увеличении тонины помола. Только 12% литиевой слюды является раскрытой. Вышеизложенные характеристики и отсутствие контрастности свойств литийсодержащей слюды и остальных компонентов не позволяет предложить эффективную технологию обогащения литийсодержащей слюды.

Попутные компоненты представлены прежде всего щелочными металлами (Na, K, Rb, Cs). Их содержание (кроме натрия и калия) находится ниже порога чувствительности энергодисперсионного анализа (0,1 мас.%). Минералами-концентраторами щелочных металлов являются литиевая слюда и калиевый полевой шпат.

В технологической пробе выявлены карбонаты – кальцит и магнезиально-железистые карбонаты ряда доломит-анкерит. Непрерывный ряд по содержанию железа и магния, а также

незначительная часть чистого доломита позволила объединить все Mg-Fe карбонаты в виде анкерита. Последний количественно преобладает над кальцитом; его содержание в технологической пробе составляет 24,8 мас.%, тогда как кальцита – только 9,6 мас.%. Таким образом, общая карбонатность технологической пробы составляет около 35%, что подтверждается общим содержанием карбоната в пробе.

Руды месторождения Шавазсай являются небогатимыми по литию и требуют разработки эффективной схемы переработки небогащенной руды.

Создание литиевого производства возможно только при комплексном использовании руды Шавазсайского месторождения, с выпуском помимо основной продукции. Ключевым условием создания технологии является решение вопроса использования твердых отходов производства для получения клинкера, используемого в производстве цемента.

В четвертом разделе проведены исследования по выбору оптимального сульфатизирующего агента для вскрытия руды Шавазсайского месторождения методом обжига установлено, что наиболее целесообразным агентом является гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – отход Алмалыкского химического завода. Сравнительный анализ различных сульфатов (алюминия, магния, натрия, калия) показал, что сульфат калия обеспечивает максимальное извлечение лития (82,08%), однако его применение ограничено из-за высокой стоимости и сложностей последующей сорбционной очистки. Гипс, несмотря на несколько меньшую эффективность (75,33%), демонстрирует лучший баланс между технологичностью, доступностью и экономической целесообразностью, особенно с учетом его происхождения в виде отходов производства. Для выбора оптимального сульфатизирующего агента степень извлечения лития в раствор подсчитывалась по формуле (1):

$$\varepsilon_{\text{Li p-p}} = \frac{V_{\text{ф-та}} \cdot \beta_{\text{Li p-ра}} + V_{\text{р-ра}} \cdot \beta_{\text{Li p-ра}}}{V_{\text{ф-та}} \cdot \beta_{\text{Li p-ра}} + V_{\text{р-ра}} \cdot \beta_{\text{Li p-ра}} + \frac{m_{\text{сух.кека}}}{100} \cdot \beta_{\text{Li кека}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где: $\varepsilon_{\text{Li p-p}}$ – извлечение лития в раствор, %

$V_{\text{ф-та}}$ – объем фильтрата выщелачивания, л

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора во влажном кеке, л

$\beta_{\text{Li p-ра}}$ – содержание лития в жидкой фазе, г/л

$m_{\text{сух.кека}}$ – масса высушенного кека, г

Оптимальные параметры спекания определены как соотношение руда:гипс = 1:0,3, температура 950°C и время выдержки 2 часа. При этих условиях достигается извлечение лития до 92,49%. Повышение температуры выше 950°C приводит к оплавлению материала, а увеличение доли гипса ухудшает скорость ведения процесса из-за образования нерастворимых

силикатов, таких как волластонит (CaSiO_3), что негативно влияет на доступ выщелачивающего агента к целевому компоненту. На рисунке 3 представлены графики зависимости извлечения лития от температуры спекания для различных соотношений компонентов шихты.

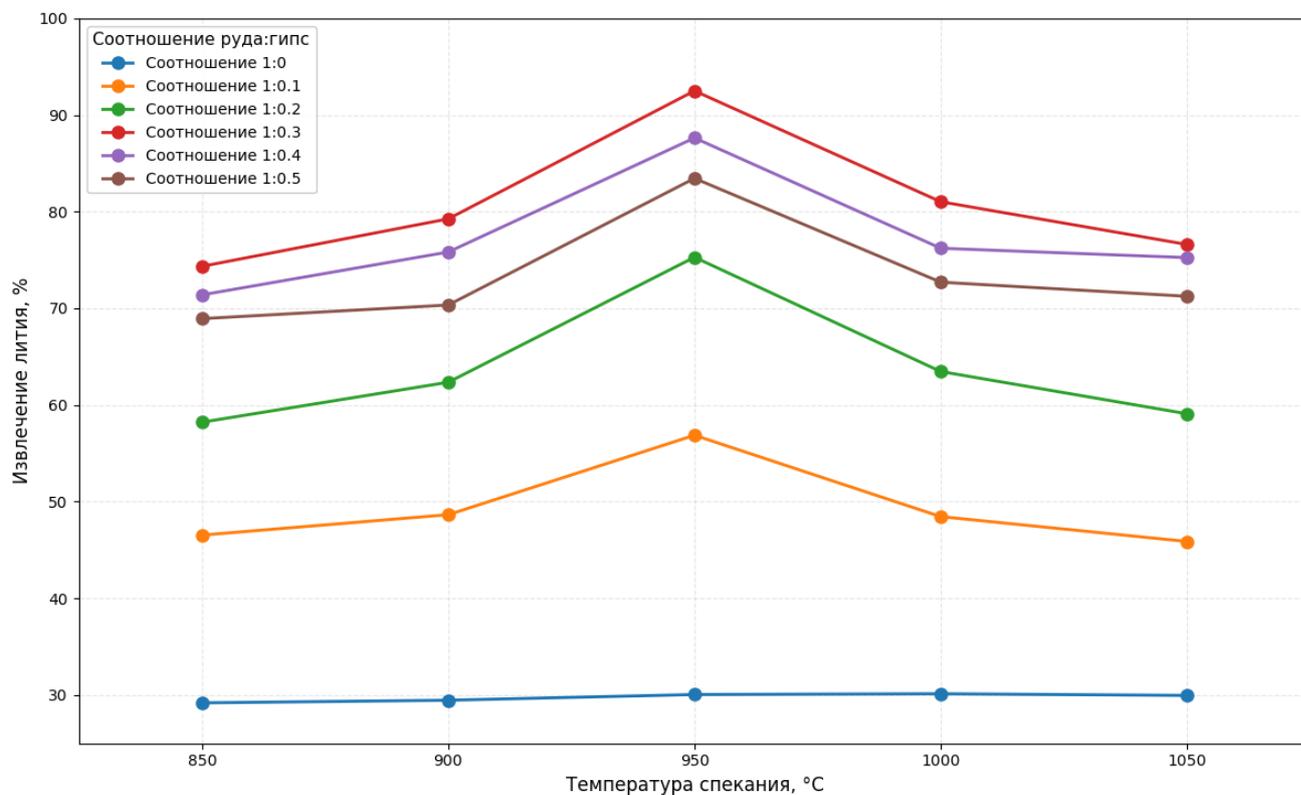


Рисунок 3 — Графики зависимости извлечения лития при различных соотношениях компонентов шихты и температуры

Изучение зависимости степени извлечения лития от времени выщелачивания показало, что максимальное извлечение лития (91,49%) достигается за 60 минут при температуре 25°C, однако повышение температуры до 90°C ускоряет процесс, сокращая необходимое время до 30 минут. Это важно для промышленной реализации, где горячий спек может сразу поступать на выщелачивание.

Крупность помола оказывает значительное влияние на эффективность процесса: уменьшение размера частиц с 500 до 40 мкм повышает извлечение лития с 76,03% до 95,09%. Оптимальным является помол до 100% класса менее 100 мкм, что обеспечивает баланс между энергозатратами на измельчение и скоростью сульфатизации.

Термодинамическое моделирование подтвердило механизм процесса, включающий дегидратацию гипса, разложение карбонатов и образование растворимых сульфатов лития. Ключевые экзотермические реакции протекают при 850-950°C с образованием силикатов и алюмосиликатов. Термогравиметрический (TGA профиль) и дифференциальный (DTA) термический профиль представлен на рисунке 4.

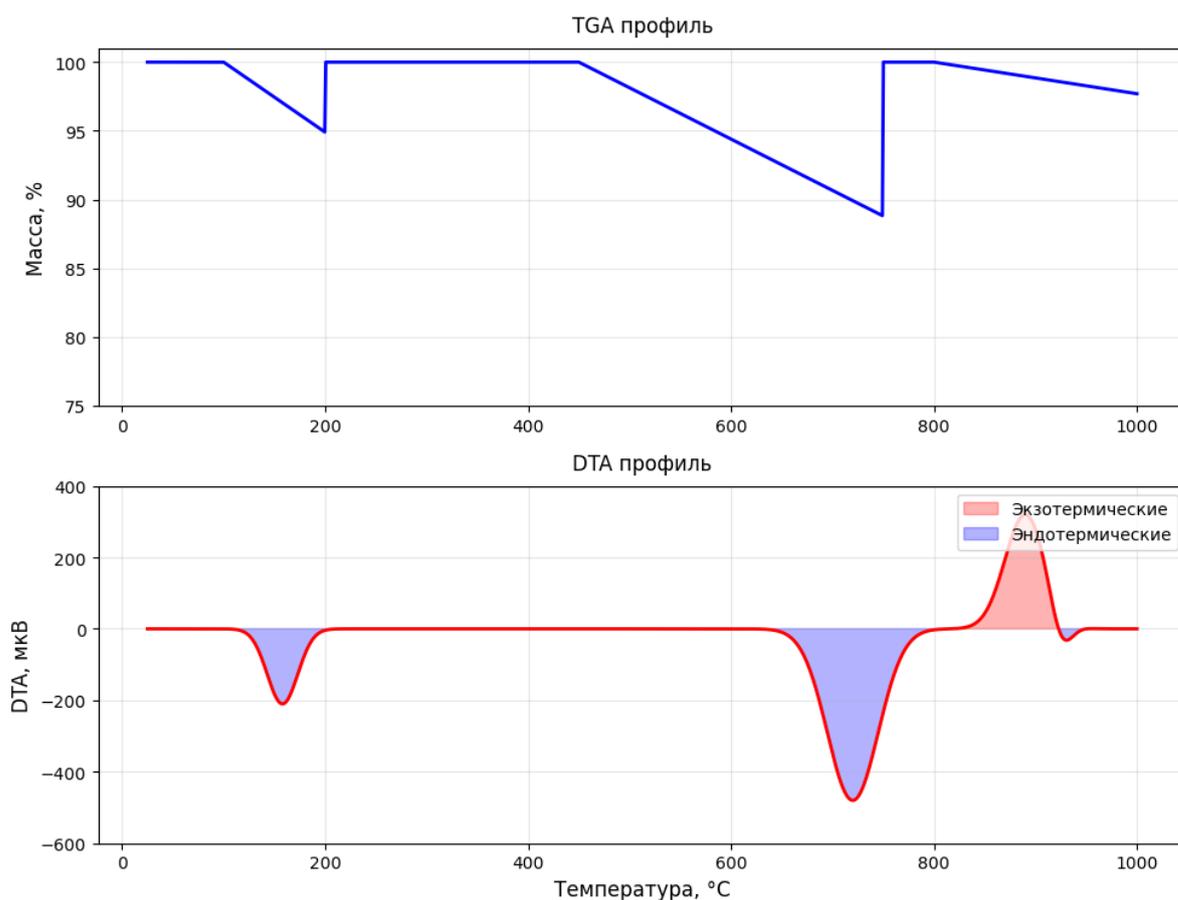


Рисунок 4 — Термогравиметрический и дифференциальный термический графики для спекания руды с гипсом

Таким образом, использование гипса в качестве сульфатизирующего агента при оптимальных параметрах (950°C, соотношение 1:0,3, помол <100 мкм) позволяет достичь высокого извлечения лития (до 95%) с минимальными затратами. Полученные данные служат основой для разработки промышленной технологии переработки литиевых руд Шавазсайского месторождения.

В пятом разделе на основании результатов проведённых исследований по выбору технологической схемы и оптимальных режимов переработки продуктивного литийсодержащего раствора, полученного при выщелачивании после сульфатизирующего обжига литийсодержащего сырья, был сделан обоснованный вывод о предпочтительности технологии обратной сорбции путем сорбирования примесных компонентов на катионит при одновременном вытеснении лития в соответствии с рядами селективности. Если катионообменник, насыщенный противоионами А, контактирует с разбавленным раствором сильного электролита АУ, то концентрация катионов А в ионообменнике будет больше, чем в растворе, а концентрация анионов больше в растворе, чем в ионообменнике. Поэтому катионы стремятся диффундировать из фазы сорбента в раствор, а анионы - из раствора в фазу ионообменника. В результате этого процесса на границе раздела фаз возникает разность потенциалов - потенциал Доннана. При

равновесии стремление ионов к диффузии из-за возникшего градиента концентрации компенсируется действием электрического поля. Разность потенциалов частично или полностью вытесняет электролит из ионообменника. Практически ионообменник, находящийся в равновесии с раствором сильного электролита, всегда содержит небольшое количество катионов, а также эквивалентное им количество противоионов, избыточное по сравнению с количеством противоионов, необходимых для нейтрализации заряда фиксированных ионов. Доннановский потенциал тем выше, чем больше разница концентраций в ионообменнике и в растворе; он растет с уменьшением концентрации раствора и с увеличением концентрации фиксированных ионов. Значение доннановского потенциала обратно пропорционально заряду иона. Если ионообменник насыщен многозарядным ионом, то уже небольшая разность потенциалов компенсирует стремление противоионов к диффузии в раствор. Таким образом, вытеснению сильного электролита из фазы ионообменника способствуют малая концентрация внешнего раствора, высокая емкость и большая степень поперечной связанности ионообменника. Только сильное сродство ионообменника к иону электролита противодействует исключению электролита из фазы ионообменника. Равновесие ионного обмена зависит от природы ионогенных групп высокомолекулярного каркаса ионообменника и свойств раствора, т.е. от pH среды, природы поглощенных ионов, концентрации раствора.

Если ионообменник, насыщенный противоионами А, поместить в раствор электролита ВУ, то происходит обмен ионов. В общем виде ионообменная реакция между однозарядными ионами и ионами с различными зарядами может быть представлена уравнением (2):



Процесс ионного обмена обратим и стехеометричен, если не осложняется побочными реакциями в обеих фазах (гидролиз, полимеризация и т.д.), и протекает до установления состояния равновесия. При теоретическом обсуждении ионообменного равновесия обычно употребляется термодинамическая константа равновесия. Она определяется термодинамическим соотношением (3):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{B/A} \quad (3)$$

где ΔG° - изменение стандартной свободной энергии при полном переводе 1 моль ионообменника из А-формы в В-форму.

Поэтому в соответствии с законом действия масс для ионообменных реакций можно записать термодинамические константы равновесия (4) и (5):

$$K_{B/A}^T = \frac{a_{\overline{B^+}} \cdot a_{A^+}}{a_{\overline{A^+}} \cdot a_{B^+}} \quad (4)$$

$$K_{B/A}^T = \frac{(a_{\overline{B^{b+}}})^a \cdot (a_{A^{a+}})^b}{(a_{\overline{A^{a+}}})^b \cdot (a_{B^{b+}})^a} \quad (5)$$

где $a_{\overline{A^+}}$, $a_{\overline{B^+}}$, $a_{\overline{A^{a+}}}$, $a_{\overline{B^{b+}}}$ - активности ионов A^+ , B^+ , A^{a+} , B^{b+} в ионообменнике (чертой отмечены ионы, находящиеся в фазе ионообменника);

a_{A^+} , a_{B^+} , $a_{A^{a+}}$, $a_{B^{b+}}$ - активности A^+ , B^+ , A^{a+} , B^{b+} в растворе при равновесии: a, b – заряды ионов.

При введении коэффициентов активности в выражение константы равновесия $K_{B/A}^T$ учитывается поправка, обусловленная взаимодействиями ионов в растворе. Выражение термодинамической константы равновесия принимает следующий вид (6):

$$K_{B/A}^T = \frac{[\overline{B^+}] \cdot [A^+]}{[\overline{A^+}] \cdot [B^+]} \cdot \frac{f_{\overline{B^+}} \cdot f_{A^+}}{f_{\overline{A^+}} \cdot f_{B^+}} \quad (6)$$

где $[\overline{A^+}]$, $[\overline{B^+}]$, $[A^+]$, $[B^+]$ - аналитические концентрации индивидуальных компонентов; f_{A^+} , f_{B^+} - коэффициенты активности.

Для расчета термодинамической константы равновесия активности ионов в растворе могут быть вычислены с учетом коэффициента активности по концентрации соответствующих солей, находящихся в системе. Активности ионов в фазе ионообменника определяют при помощи математических расчетов.

Проведенный анализ процессов ионного обмена при регенерации сорбента Токем-160 позволил количественно описать механизм вытеснения лития в присутствии ионов Fe^{3+} и Al^{3+} при pH 3.2. Полученные результаты основаны на экспериментальных данных сорбции-десорбции и их термодинамической интерпретации.

Основные закономерности процесса при кислотной обработке сорбента наблюдаются три конкурирующих процесса: обратимое вытеснение лития протонами, сорбция ионов железа, сорбция ионов алюминия с промежуточной энергией связи. Термодинамический анализ выявил существенное различие в константах равновесия для этих процессов: $K_{ex}(Li) \approx 0,01$; $K_{ex}(Fe) \approx 10$; $K_{ex}(Al) \approx 5$. Коэффициенты распределения: $D(Li) \approx 10^2$; $D(Fe) \approx 10^4-10^5$; $D(Al) \approx 10^3-10^4$. Энергетические характеристики: $\Delta G^\circ(Li) = +11.4$ кДж/моль; $\Delta G^\circ(Fe) = -5.7$ кДж/моль; $\Delta G^\circ(Al) = -3,2$ кДж/моль. Коэффициент селективности: $\alpha(Fe/Li) \approx 1000$; $\alpha(Al/Li) \approx 500$.

Кинетические особенности процесса описывается уравнением (7):

$$d[Li^+]/dt = (1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} [Fe^{3+}] [Li^+] - (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} [H^+] [Li^+] \quad (7)$$

Скорость вытеснения лития достигает максимума в первые 60-90 минут процесса, что соответствует оптимальному времени регенерации.

Полное вытеснение лития достигается при $[Fe^{3+}] > 0,1 \cdot [Li^+]^3$ (в мольных единицах). Эффективность процесса лимитируется концентрацией трехвалентных ионов, значением pH (оптимум 3,0-3,5), температурой (рекомендуемый диапазон 20-30°C). Проведенное исследование позволяет оптимизировать параметры регенерации сорбента, прогнозировать поведение системы при изменении условий, оценивать степень деградации сорбента после многократных циклов. Полученные результаты имеют важное значение для создания энергоэффективных технологий извлечения лития из растворов сложного солевого состава.

Часть готовой продукции в виде карбоната лития находится в замкнутом цикле для перевода ионообменной смолы в литиевую форму. Сорбционный метод, как наиболее эффективный, позволяет значительно увеличить концентрацию лития в растворе — с исходных 622 мг/л до уровня 7,64 г/л, что подтверждается экспериментальными данными, представленными в исследованиях. Ниже, на рисунке 5, представлены выходные кривые сорбции лития и конкурирующих катионов примесей из продуктивных литийсодержащих растворов.

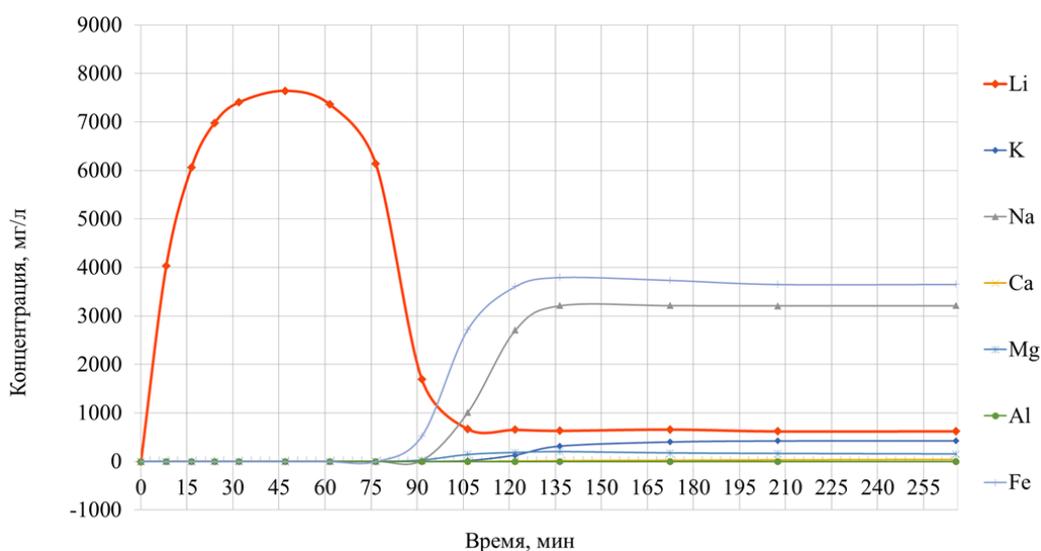


Рисунок 5 — Выходные кривые сорбции лития и конкурирующих элементов из продуктивного литийсодержащего раствора

При производстве высокочистых соединений щелочных металлов ключевыми элементами, снижающими качество продукции, выступают щелочноземельные металлы, магний, а также ионы железа и цветных металлов. Для удаления этих примесей из растворов солей щелочных металлов перспективным решением является сорбционная методика с применением ионообменных материалов, избирательно связывающих двух- и многозарядные ионы в условиях избытка однозарядных катионов (Na^+ , K^+ , Li^+). К числу подходящих сорбентов относятся: сульфокатиониты сильнокислотного типа, фосфорнокислые катиониты средней кислотности, слабокислотные карбоксильные материалы, а также иминокрбоксильные смолы. Перечень и свойства используемых в исследовании сорбентов представлены в таблице 3.

Таблица 3 — Основные свойства используемых в исследовании сорбентов

Марка сорбента	Тип сорбента	Функциональные группы	Рабочий диапазон pH
Токem 160	Сильнокислотный сульфососновный катионит	-SO ₃ H	0-14
Токem 200	Слабокислотный карбоксильный катионит	-COOH	5-14
Токem КФП	Среднекислотный фосфоновый катионит	-PO(OH) ₂	2-14
Amberlite 748	Иминокарбоксильный катионит	-N(CH ₂ COOH) ₂	2-14
Axionit 3S	Иминокарбоксильный катионит	-N(CH ₂ COOH) ₂	5-14

Селективность указанных ионитов к катионам описывается следующими закономерностями. Сульфокатиониты демонстрируют убывающее сродство в ряду Fe³⁺> Ba²⁺> Sr²⁺> Ca²⁺> Ni²⁺> Cu²⁺> Co²⁺> Zn²⁺> Mg²⁺> K⁺> Na⁺> H⁺> Li⁺. Для фосфорнокислых катионитов последовательность изменяется: Fe³⁺> H⁺> Cu²⁺> Zn²⁺> Co²⁺> Ni²⁺> Ca²⁺> Sr²⁺> Ba²⁺> Li⁺> Na⁺> K⁺. Карбоксильные катиониты проявляют селективность в порядке H⁺> Fe³⁺> Ba²⁺> Sr²⁺> Ca²⁺> Mg²⁺> K⁺> Na⁺> Li⁺, тогда как иминокарбоксильные материалы ориентированы на связывание Cu²⁺> Fe³⁺> Ni²⁺> Zn²⁺> Co²⁺> Ba²⁺> Ca²⁺> Mg²⁺> Li⁺> Na⁺> K⁺.

В рамках данного исследования рассматривается метод обратной сорбции, направленный на обогащение продуктивного литийсодержащего раствора литием за счет удаления примесей. Критическим условием выбора сорбента является минимальное сродство его активных центров к ионам Li⁺ при максимальной селективности к примесным катионам. Анализ рядов показывает, что сульфо- и карбоксильные катиониты пригодны для очистки от щелочноземельных и тяжелых металлов, однако ключевым фактором становится работоспособность материала в кислой среде (pH=3,2). Карбоксильные катиониты, функционирующие в щелочном диапазоне (pH=5-14) и обладающие низкой константой ионизации (K_и=10⁻⁶-10⁻⁸), оказываются менее эффективными в сравнении с сульфокатионитами, сохраняющими активность при любых значениях pH. Это делает сульфокатиониты предпочтительным выбором для реализации технологии в заданных условиях.

Разработанная технология обеспечивает высокую степень извлечения целевого компонента и минимизирует потери лития, что критически важно для экономической целесообразности процесса. Продуктивные литийсодержащие растворы, полученные после сульфатизирующего обжига, часто характеризуются высокой минерализацией и сложным ионным составом, что требует настройки параметров сорбции. Оптимизация этих параметров позволила добиться стабильных результатов по концентрированию лития даже при колебаниях состава исходного сырья.

На следующем этапе переработки, после завершения сорбционного концентрирования, проводилось осаждение лития с использованием кальцинированной соды.

Ключевыми преимуществами выбранной технологии является эффективность концентрирования лития при достаточном времени защитного действия, селективность сорбционного процесса, минимизирующая переход примесей в продуктивный литийсодержащий раствор, технологическая устойчивость, обусловленная сокращением расходов на реагенты и энергию за счёт оптимизации технологических режимов, а также использования, производимого в промышленных масштабах на территории Российской Федерации, сорбента.

Предложенная схема переработки продуктивных литийсодержащих растворов, основанная на обратном сорбционном концентрировании, представляет собой перспективное решение для промышленного масштаба. Она не только отвечает современным требованиям к качеству продукции, но и открывает возможности для дальнейшего развития технологий извлечения лития из нетрадиционных источников, таких как слюды, глины или рассолы.

По причине того, что предлагаемый механизм действия концентрирования лития основан на времени защитного действия сорбции примесных (вредных) компонентов, проводить исследования по определению значений статической обменной емкости (СОЕ) целесообразно для построения изотерм и определения механизма сорбции.

На совмещённом графике, представленном на рисунке 6 видно, что при $C < 50$ мг/л все три модели близки к экспериментальным точкам. При $C > 100$ мг/л изотерма Ленгмюра наиболее точно отражает насыщение сорбента, тогда как модель Фрейндлиха завышает значения q в области высоких концентраций. Отклонение модели Генри ожидаемо, так как она не учитывает ограниченную ёмкость сорбента.

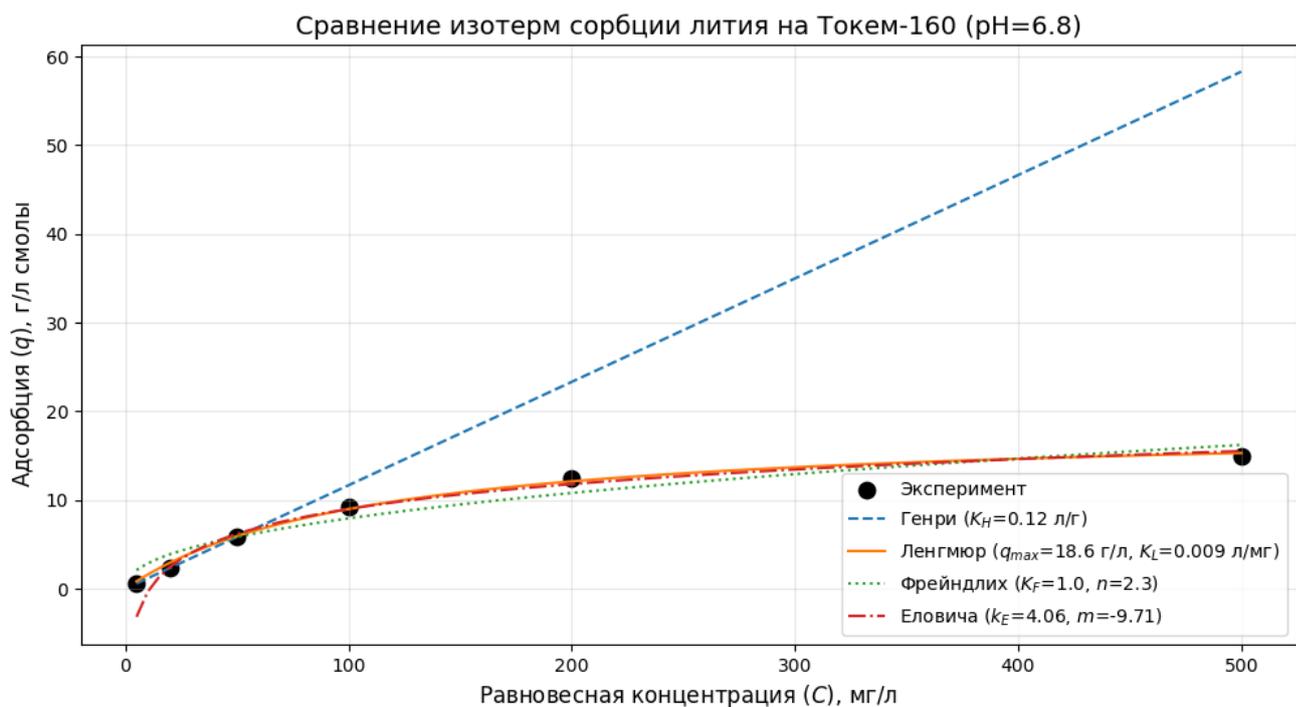


Рисунок 6 – Сопоставление экспериментальных данных сорбции лития на Токем-160 с изотермами Генри, Ленгмюра, Фрейндлиха и Еловича

Таким образом, сорбция лития на Токем-160 в H-форме описывается моделью Ленгмюра, что характерно для процессов ионного обмена с образованием монослоя на сульфогруппах. Небольшие отклонения, описываемые моделью Фрейндлиха, могут быть связаны с микропористой структурой смолы или влиянием pH. Полученная $q_{\text{max}}=15,3$ г/л смолы соответствует ёмкости, типичной для сульфокатионитов, и подтверждает эффективность сорбента для извлечения лития из растворов. Данные результаты могут быть использованы для оптимизации параметров сорбционных колонн в промышленных процессах. Изотерма Еловича подтвердила наличие неоднородных центров сорбции на Токем-160, что согласуется с микропористой структурой смолы и варьирующейся доступностью сульфогрупп. Совместный анализ всех моделей показывает, что изотерма Ленгмюра лучше описывает равновесные данные (монослойный обмен), Еловича и Фрейндлиха отражают кинетические и структурные особенности процесса.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что наиболее перспективной для переработки бедных высококарбонатных руд Шавазсайского месторождения является технология сульфатизирующего обжига с гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ключевым технологическим и экономическим преимуществом выступает использование в качестве сульфатизирующего агента отходов Алмалыкского химического завода, что обеспечивает доступную сырьевую базу. Разработанная концепция комплексной переработки предусматривает использование образующихся твердых отходов (кеков выщелачивания) в качестве сырья, соответствующего требованиям ГОСТ 34850-2022, для производства портландцемента. Это позволяет не только утилизировать текущие отходы литиевого производства, но и ликвидировать существующее хвостохранилище гипса, возвращая отчужденные земли. Таким образом, реализация технологии решает задачу создания безотходного производства, исключает формирование новых отвалов и обеспечивает замкнутость цикла по воде при отсутствии жидких стоков.

2. Сформирован и апробирован комплекс взаимодополняющих методов исследования, таких как оптическая и электронная микроскопия, РФА, атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой, ИК-спектроскопия, элементный анализ, лазерная дифрактометрия, оптимальный для решения задач минералого-технологического анализа и изучения процессов сульфатизации и сорбции. Применение оптико-геометрического анализатора «Минерал С7» позволило количественно оценить структурно-текстурные особенности руды и раскрываемость литиевой слюды.

3. Исследован вещественный состав технологической пробы, литийсодержащая слюда является минеральной разновидностью – Mg-полилитионитом (Li-F-алюмоселадонитом) со средним содержанием Li_2O – 6,46%. Установлена и количественно оценена причина технологической сложности переработки руды: основная масса (около 88%) литиевой слюды представлена тонкими (<10 мкм) вростками и сростками (25-75%) с алюмосиликатной матрицей или карбонатами, что делает ее принципиально небогатимой. Определена высокая карбонатность руды (~35%), представленная в основном железистым доломитом (анкеритом), что подтверждает выбор сульфатизирующего обжига как основного метода переработки.

4. По результатам исследования процесса сульфатизирующего обжига экспериментально доказано преимущество использования гипса в качестве сульфатизирующего агента перед сульфатами алюминия, магния, натрия и калия. Установлены и обоснованы оптимальные параметры процесса спекания, обеспечивающие извлечение лития до 95%: соотношение руда:гипс = 1:0,3, температура спекания 950°C, время спекания 2 часа, тонина помола 100% -100 мкм. Показано, что повышение температуры выше 950°C или увеличение доли гипса приводят к снижению извлечения ценного компонента. Термодинамическим моделированием и

термическим анализом подтвержден механизм процесса, включающий дегидратацию гипса, разложение карбонатов и образование растворимого сульфата лития.

5. По результатам исследования гидрометаллургической переработки продуктивных растворов разработана и обоснована оптимальная схема очистки и концентрирования продуктивных растворов, основанная на методе обратной сорбции примесей (Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и т.д.) на сульфокатионите Токем-160 в Li-форме при pH 3,0-3,5 с одновременным вытеснением лития в раствор. Установлены термодинамические и кинетические закономерности процесса ионного обмена, позволяющие раскрыть механизм действия обратной сорбции. Определено, что сродство сорбента к ионам Fe^{3+} и Al^{3+} превышает сродство к Li^+ , что лежит в основе селективности технологии. Технология обеспечивает повышение концентрации лития в растворе с 0,622 до 7,64 г/л и его извлечение на стадии сорбции на уровне более 99%. Из продуктивных литийсодержащих растворов получен карбонат лития марки ХЧ, соответствующий требованиям ТУ 6-09-3728.

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базу данных Scopus:

1. Криволапова О.Н., **Фуреев И.Л.**, Применение микроволнового излучения для декрипитации сподумена Колмозерского месторождения // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2023. - Т. 29. - № 6. - С. 5-12.

2. Головки В.В., **Фуреев И.Л.**, Вацура Ф.Я., Криволапова О.Н. Исследование зависимости извлечения ценных компонентов от температуры спекания литиевых слюдястых руд // Цветные металлы. - 2024. - № 8. - С. 70-75.

3. Шавазсай, Головки В.В., **Фуреев И.Л.**, Криволапова О.Н. Способ сорбционного извлечения лития из продуктивного раствора при переработке слюдястой руды месторождения // Цветные металлы. - 2025. - № 5. - С. 47-53.

Публикации в материалах научно-технических конференций:

1. **Фуреев И.Л.**, Нерадовский Ю.Н. Выбор рациональной технологии переработки руды Колмозерского месторождения на основе изучения химического и минерального составов рудоразборной пробы // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – Апатиты, 2023. – Т. 14, № 1. – С. 245–249.

2. Головки В.В., **Фуреев И.Л.**, Криволапова О.Н. Способ переработки литиевых слюдястых руд // Молодежная наука в развитии регионов: материалы XV Юбилейной Всероссийской конф. (с международным участием). – Березники, 2025. – С. 235–238.

3. **Фуреев И.Л.**, Головки В.В. Способ переработки высококарбонатных литийсодержащих слюдястых руд методом спекания и обратной сорбции // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых: материалы 17 Междунар. науч. шк. молодых ученых и специалистов. Москва, 27-31 октября 2025 г. – С. – 351-355.

Результаты интеллектуальной деятельности:

1. Способ селективного сорбционного извлечения лития из продуктивных растворов. патент 2842445 Российская Федерация: С22В 26/12 (2025.01); С22В 3/24 (2025.01); С02F 1/285 (2025.01); В01D 15/08 (2025.01); С01D 15/04 (2025.01)/ Головки В.В., Савельев Д.С., **Фуреев И.Л.**, Вацура Ф.Я.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности "Гиредмет" - № 2024134264; заявл. 15.11.2024; опубл. 26.06.2025, Бюл. № 18. – 11 с.