

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

На правах рукописи

Фуреев Илья Леонидович

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНАТА ЛИТИЯ  
ИЗ ВЫСОКОКАРБОНАТНЫХ ЛИТИЕВЫХ СЛЮДИСТЫХ РУД

Специальность 2.6.2 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук, доцент  
Криволапова Ольга Николаевна

Москва – 2026

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 Аналитический обзор литературы.....	12
1.1 Общие сведения о литии.....	12
1.1.1 Промышленные минералы лития.....	13
1.1.2 Анализ рынка.....	15
1.2 Современное состояние технологий вскрытия и переработки слюдистых литийсодержащих руд и концентратов.....	20
1.2.1 Обогащение слюдистых литиевых руд.....	21
1.2.2 Кислотные методы переработки.....	23
1.2.2.1 Сернокислотное выщелачивание.....	23
1.2.2.2 Выщелачивание плавиковой кислотой.....	25
1.2.2.3 Выщелачивание азотной и соляной кислотой.....	26
1.2.3 Щелочные методы переработки.....	27
1.2.3.1 Карбонатное выщелачивание под давлением.....	27
1.2.3.2 Метод гидроксида натрия.....	27
1.2.3.3 Метод гидроксида кальция.....	28
1.2.4 Методы переработки, основанные на взаимодействии с солями.....	29
1.2.4.1 Обжиг с известняком.....	29
1.2.4.2 Спекание с сульфатами.....	29
1.2.5 Методы хлорирования.....	32
1.3 Современные методы переработки литийсодержащих растворов.....	35
1.3.1 Сорбционные методы.....	36
1.3.2 Экстракционные методы.....	37
1.3.3 Мембранные методы.....	37
1.4 Выводы по разделу 1.....	38
2 Методы исследований.....	39
2.1 Методы исследований вещественного состава технологической пробы руды.....	39
2.2 Аналитическое обеспечение. Радиационное обследование.....	40
2.3 Выводы к разделу 2.....	41
3 Изучение вещественного состава технологической пробы руды.....	44
3.1 Краткая характеристика месторождения руды.....	44
3.2 Химический анализ технологической пробы руды.....	46
3.3 Гранулометрический анализ технологической пробы руды.....	47
3.4 Минеральный анализ технологической пробы руды.....	51
3.5 Изучение распределения компонентов технологической пробы руды по фазам-концентратам.....	65

3.6	Обоснование благоприятных и неблагоприятных факторов для сепарационных процессов и процессов выщелачивания .....	75
3.7	Выводы по разделу 3 .....	77
4	Изучение условий вскрытия руды методом обжига с солями сульфатов .....	78
4.1	Выбор сульфатизирующего агента .....	78
4.2	Опыты спекания руды с гипсом Алмалыкского химического завода.....	83
4.3	Изучение кинетики выщелачивания лития .....	85
4.4	Изучение влияния крупности помола на извлечение лития.....	86
4.5	Термодинамические параметры спекания литийсодержащей руды с гипсом .....	88
4.6	Выводы по разделу 4 .....	91
5	Переработка продуктивного литийсодержащего раствора методом сорбции .....	93
5.1	Методики проведения экспериментов по сорбции .....	93
5.2	Выбор сорбента для исследований .....	97
5.3	Лабораторная установка для проведения экспериментов по обратной сорбции лития .....	100
5.4	Построение изотермических моделей сорбции лития .....	102
5.5	Экспериментальные исследования сорбции лития в динамических условиях .....	106
5.6	Обогащение продуктивного раствора по литию методом обратной сорбции при использовании Tokem-160 .....	108
5.7	Исследование динамики десорбции Tokem-160.....	114
5.8	Динамика обратной сорбции лития при использовании Tokem-200.....	115
5.9	Динамика обратной сорбции лития при использовании Tokem – КФП .....	118
5.10	Динамика обратной сорбции лития при использовании Axionit 3S.....	121
5.11	Схема цепи аппаратов сорбционной очистки лития с получением карбоната лития батарейного качества .....	124
5.12	Основные технологические параметры и оборудование сорбции-десорбции .....	125
5.13	Получение карбоната лития методом осаждения.....	127
5.14	Выводы по разделу 5 .....	130
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	131
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	133
	ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	147
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	148
	ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	149
	ПРИЛОЖЕНИЕ Г .....	152
	ПРИЛОЖЕНИЕ Д .....	154
	ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....	155
	ПРИЛОЖЕНИЕ Ж .....	156
	ПРИЛОЖЕНИЕ И .....	159

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ААС – Атомно-абсорбционная спектроскопия
- ВНИПИпромтехнологии – Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт промышленной технологии
- ГМЗ — Гидрометаллургический завод
- ГОСТ – Государственный стандарт
- ДОЕ – динамическая объемная емкость
- Ж – Количество жидкости, м<sup>3</sup>/ч
- ИАСЦ АО «Гиредмет» – Испытательный аналитико-сертификационный центр акционерного общества «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности»
- ИСП-АЭС – Атомно-эмиссионная спектроскопия индуктивно-связанной плазмы
- ИК-спектроскопия – Инфракрасная спектроскопия
- ИЛРК – Испытательная лаборатория радиационного контроля
- ИМР – Иониты молекулярного распознавания
- КП – Календарный план
- КРФА – Количественный рентгенофазовый анализ
- ЛСУ – Локальная сорбционная установка
- МР — Маточный раствор
- НИР – Научно-исследовательская работа
- ОПУ – Опытная промышленная установка
- ПДОЕ – полная динамическая обменная емкость
- ПиМ – Программа и методика исследований и/или испытаний
- ПОЕ – полная обменная емкость
- ПР – Продуктивный раствор
- РП — разделительный признак сепарации
- РФА – Рентгенофлуоресцентный анализ
- СЭМ – Сканирующий электронный микроскоп
- Т – Количество твердого, т/ч
- ТЗ – Техническое задание
- ТР – товарный регенерат, г/л
- ТУ – Технические условия
- ТЭО – Технико-экономическое обоснование
- УППР – участок переработки продуктивных растворов
- ФРК – фронт равновесных концентраций

ХАЛ – Химико-аналитическая лаборатория  
ХВ — Хвосты  
ХЧ — Химически чистый  
ЭДС – Энергодисперсионный спектрометр  
С – Концентрация оксида лития, %  
 $C_{исх}$  – концентрация в продуктивном растворе, г/л  
 $C_{сбр}$  – сбросная концентрация, г/л  
DLE — Direct lithium extraction  
Е – Извлечение оксида лития, %  
 $E_{max}$  – максимальная ёмкость сорбента, г/л  
 $H_c$  – общая высота слоя сорбента в колонне, м  
 $h_{рез}$  – высота резервного слоя сорбента, м  
 $h_{пер}$  – высота насыщенного слоя сорбента, подлежащего выгрузке из колонны, м  
 $K_k$  – коэффициент концентрирования  
Q – Поток оксида лития, кг/ч  
 $t_0$  – время образования ФРК, час  
V – Поток пульпы, м<sup>3</sup>/ч  
 $V_{д.р.}$  – объем десорбирующего раствора, л  
 $V_{к.р.}$  – объем раствора конверсии, л  
 $V_{т.р.}$  – объем раствора товарного регенерата, л  
 $V_{п.р.}$  – объем продуктивного раствора, л  
 $W_L$  – линейная скорость прохождения раствора в колонне м/час  
 $W_f$  – скорость движения ФРК, м/час  
XRT — рентген-трансмиссионный метод сепарации  
XRF — рентген-флуоресцентный метод сепарации  
 $\beta$  – кинетический коэффициент сорбции, час  
 $\Delta h$  – высота рабочего слоя сорбента, м  
 $\Delta t$  – время сорбции, час

## ВВЕДЕНИЕ

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 слюдистые руды, представителем которых является Шавазсайское месторождение. Эти руды характеризуются низким содержанием лития (около 0,5%  $\text{Li}_2\text{O}$ ), 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 серьёзными недостатками: высокий удельный расход реагентов, образование больших объёмов 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 срастания 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 Tokem-160, заключающийся в селективном удалении двух- и многозарядных катионов-примесей из продуктивного литийсодержащего раствора на фоне избытка однозарядных ионов, который обеспечивает концентрирование лития от 711 мг/л до 6,15 г/л и степень извлечения 99,08% за счет использования рядов селективности ионообменных смол и работы производимого в РФ сорбента в кислой среде (рН=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, Приложение А).
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, Приложение Б).
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., Приложение В).

### **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».

**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.

# 1 Аналитический обзор литературы

## 1.1 Общие сведения о литии

Литий (Li) — химический элемент первой группы периодической таблицы Менделеева с атомным номером 3 и массой 6,941 а.е.м. Его атомный радиус равен 0,157 нм, а ионный радиус  $\text{Li}^+$  варьируется в диапазоне 0,073–0,106 нм в зависимости от координационного окружения. Во всех природных и синтетических соединениях литий проявляет единственную степень окисления +1 [1, 2]. Природный литий представляет собой смесь двух стабильных изотопов:  ${}^6\text{Li}$  (7,52%) и  ${}^7\text{Li}$  (92,48%).

Литий представляет собой пластичный металл серебристо-белого цвета с низкой плотностью. На воздухе его поверхность быстро окисляется с образованием оксидной пленки и нитрида ( $\text{Li}_3\text{N}$ ), а при нагреве до температур плавления возможна самовозгораемость [1].

Химические свойства лития характеризуются выраженной реакционной способностью. Элемент активно реагирует с кислородом, азотом, серой, фосфором, галогенами, а также взаимодействует с аммиаком и водой, выделяя молекулярный водород. Типичные соединения лития — хлорид ( $\text{LiCl}$ ), сульфат ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ), нитрат ( $\text{LiNO}_3$ ) и гидроксид ( $\text{LiOH}$ ), последний проявляет свойства сильного основания. Соли с многозарядными анионами (например,  $\text{LiHCO}_3$ ) демонстрируют кислую реакцию в водных растворах [1, 3].

Для кислот средней силы (сульфаты) зависимость носит экстремальный характер с максимумом/минимумом для калия [1, 4]. Конкретные значения растворимости солей приведены в таблицах 1.1 (общая сравнительная характеристика) и 1.2 (температурная зависимость растворимости  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).

Таблица 1.1 — Растворимость некоторых солей щелочных элементов, при температуре 20°C, в граммах на 100 г растворителя

Анион	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
$\text{F}^-$	0,30	4,20	95,00	130,60	366,50
$\text{Cl}^-$	78,50	36,00	34,00	91,20	186,50
$\text{CO}_3^{2-}$	1,33	21,50	111,70	450,00	260,70
$\text{SO}_4^{2-}$	34,20	19,40	11,10	36,40	178,60
$\text{NO}_3^-$	74,50	87,50	31,70	53,30	23,00
$\text{ClO}_4^-$	42,00	167,00	1,80	0,50	0,80

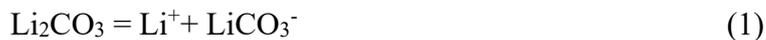
Из неорганических соединений лития для разрабатываемой технологии наиболее важное значение имеет карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).

Карбонат лития – наименее растворимая соль из углекислых солей других щелочных металлов. С повышением температуры растворимость карбоната лития снижается [5].

Таблица 1.2 — Растворимость карбоната лития

Температура, °C	0	10	20	50	75	100
Растворимость, %	1,539	1,406	1,329	1,181	0,866	0,728

Наблюдается выраженный эффект снижения растворимости  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в водных растворах при добавлении  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ , что делает их эффективными реагентами для выделения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в производственных процессах. Данный факт объясняется общим ионным эффектом: повышение концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$  в системе смещает равновесие в сторону образования твердой фазы, что используется в промышленных методиках кристаллизации и очистки литиевых соединений. В водном растворе карбонат лития диссоциирует в две стадии по формулам (1) и (2):



При нагревании водных растворов карбоната лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) наблюдается интенсивный гидролитический процесс. Расчеты, основанные на анализе ионного равновесия в системе, показывают, что уровень гидролитического разложения достигает 42,59%, что существенно превышает типичные значения для солей щелочных металлов. Это явление связано с особенностью  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  трансформироваться в бикарбонат лития ( $\text{LiHCO}_3$ ), обладающий повышенной растворимостью в водной среде. Образование бикарбоната смещает химическое равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье, способствуя дальнейшему протеканию реакции.

Константа гидролиза ( $K_h$ ), количественно характеризующая данный процесс, рассчитывается через соотношение концентраций продуктов реакции и исходного вещества. Высокое значение  $K_h = 4,347 \cdot 10^{-4}$  подтверждает термодинамическую предпочтительность гидролиза  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при повышенных температурах, что согласуется с экспериментально наблюдаемым образованием гидрокарбонатных ионов ( $\text{HCO}_3^-$ ) и щелочной среды в растворе [6].

### 1.1.1 Промышленные минералы лития

Литий проявляет свойства типичного литофильного элемента, преимущественно накапливаясь совместно с натрием в геологических формациях остаточной кристаллизации, таких как натрий-литиевые пегматиты. Геохимическая связь между этими элементами определяет их совместную миграцию и концентрацию в природных системах. В гранитных пегматитовых комплексах минералы лития (сподумен, петалит, амблигонит, лепидолит) локализуются преимущественно в зонах альбитизации, где преобладают натрийсодержащие метасоматические изменения. В щелочных пегматитовых образованиях литиевые минеральные фазы (полилитионит, тайниолит, ирвинтит) ассоциируют с обогащенными натрием породными массивами, что подчеркивает их парагенетическую взаимосвязь [7]. Литий концентрируется в верхней оболочке земной коры, главным образом в гранитных пегматитах, в пневматолито-гидротермальных месторождениях [8].

Принята следующая градация промышленных месторождений лития по масштабам запасов (тыс. т  $\text{Li}_2\text{O}$ ): очень крупные — 600-1200, крупные — 300-600, средние — 100-300 и мелкие — 40-100. По содержанию лития выделяются: весьма богатые ( $\% \text{Li}_2\text{O}$ ) >1,5, богатые 1,5–1,3, рядовые 1,3–0,7, бедные 0,7-0,5 [8,9].

Месторождения коренных руд по классификации (Быховский, Потанин) [9] подразделены на две группы: промышленные, в рудах которых литий является основным компонентом, и потенциально-промышленные типы, где литий — попутный компонент.

В первую группу включены месторождения литиевых и комплексных пегматитов, а также сподуменовых гранитов. Основными рудными источниками лития в мире являются редкометалльные пегматиты, содержащие сподумен, иногда петалит, реже амблигонит и эвкрипит.

Во вторую группу с попутным литием включены месторождения комплексного состава, связанные с редкометалльными гранитами литий-фтористого и щелочного рядов, в которых основными концентратором лития являются слюды — лепидолит, циннвальдит, биотит и др. [9].

Промышленные минералы лития относятся к классу силикатов (сподумен, лепидолит, петалит и циннвальдит) и к классу солеобразных минералов - фосфат лития (амблигонит). Основной промышленный минерал лития - сподумен, слюдистые силикаты лития (литиевые слюды) относятся к второстепенному по промышленной разработке минеральному сырью [9].

Массовая доля  $\text{Li}_2\text{O}$  в минеральных видах подгруппы лепидолита (циннвальдит, тайниолит, полилитионит) изменяется от 0,5 до 5,9 %, ценными примесями являются рубидий (до 3,7 %  $\text{Rb}_2\text{O}$ ) и цезий (до 1,5 %  $\text{Cs}_2\text{O}$ ) [4, 8, 9].

В слюдистых литиевых рудах могут присутствовать разнообразные минеральные формы силикатов и алюмосиликатов, обладающие близкими технологическими свойствами с породными минералами.

Близкими технологическими свойствами обладают минералы-слюды: полилитионит -  $\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$  [5], который имеет в химическом составе те же элементы, что и лепидолит  $\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{F},\text{OH})_2$  [3], при этом их кристаллохимическая структура схожа. По этой причине для литературного обзора могут быть приняты работы, проведенные на лепидолите. В группу лепидолита входит несколько слюдистых минералов лития, представленных в таблице 1.3 (тайниолит, полилитионит, трилитионит). В разных источниках встречаются разные химические формулы, описывающие химический состав слюдистой руды [3, 4, 5, 6, 7, 9].

В таблице 1.3 приведены 8 промышленных минералов лития, расчетное содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  в минералах, основные физические, физико-механические свойства — плотность и относительная твердость по шкале Мооса; качество концентратов обогащения [10, 11].

Таблица 1.3 — Основные промышленные минералы лития

Минерал	Формула	Расчетная массовая доля Li <sub>2</sub> O, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость по шкале Мооса	Качество концентратов, массовая доля Li <sub>2</sub> O, %
Сподумен	LiAl(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) [9]	8,1	3,2	6,5–7	4,5–6
Лепидолит	KLi <sub>1,5</sub> Al <sub>1,5</sub> (Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub> [5]	5,9	2,8–2,9	2,3	3–4
Тайниолит	KLi <sub>2</sub> AlSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [3]	4,8	2,6–2,9	2,4–3	н/д
Полилитионит	K <sub>2</sub> (Li <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> )Si <sub>8</sub> (OH,F) <sub>4</sub> O <sub>20</sub> [6]	2,54–2,82	2,6	2,4	н/д
Трилитионит	KLiMg <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )F <sub>2</sub> [3]	4,46–5,97	2,75	2,8	н/д
Петалит	(Li,Na)AlSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [8]	4,89	2,39–2,4	6–6,5	2,5–3,5
Циннвальдит	K,Li,FeAl(Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub> [8]	4,13	2,9–3,2	2–3	н/д
Амблигонит	LiAl(PO <sub>4</sub> )F [9]	10	3–3,15	6	7–8

Разнообразие физико-химических характеристик этих минералов определяет различия в технологиях их переработки и требованиях к качеству получаемых концентратов. Выбор конкретного минерального сырья для промышленного использования зависит не только от содержания лития, но и от совокупности физических свойств, определяющих технологичность переработки.

### 1.1.2 Анализ рынка

Литий демонстрирует исключительную востребованность в современных технологиях благодаря сочетанию специфических характеристик: повышенной теплоемкости, высокой электропроводности и выраженной реакционной способности. Исторически его применение ограничивалось производством стеклокерамических материалов, легких алюминиево-литиевых сплавов и термостойких смазок, однако с развитием альтернативной энергетики элемент стал ключевым компонентом в создании аккумуляторных систем и водородных накопителей [12, 13].

В водородной энергетике, являющейся стратегическим направлением декарбонизации, литийсодержащие соединения рассматриваются как оптимальные материалы для компактного хранения водорода. Гидрид лития (LiH), а также комплексные гидриды (LiAlH<sub>4</sub>, LiBH<sub>4</sub>) демонстрируют рекордные показатели по массовой доле накопленного водорода (до 18% для LiBH<sub>4</sub>), что делает их перспективными для использования в мобильных энергоустановках и транспорте [14, 15].

Литий-ионные аккумуляторы сохраняют лидерство среди электрохимических систем хранения энергии благодаря совокупности преимуществ: высокая плотность энергии (250–300 Вт·ч/кг), низкий саморазряд (1–2% в месяц), широкий температурный диапазон эксплуатации и снижающаяся себестоимость производства. Эти параметры превосходят характеристики Ni-Cd и свинцово-кислотных аналогов, обеспечивая доминирование технологии в сегментах портативной электроники, электромобилей и сетевых накопителей [11]. В качестве

незаменимого сырья для «зеленых» технологий литий был включен в список важнейших элементов во многих странах и привлекает все больше внимания во всем мире. [16]

Основные коммерческие продукты литиевой отрасли включают карбонат лития технического и батарейного качества ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), гидроксид лития в виде моногидрата ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) различных сортов, а также концентраты на основе сподумена. Доля других соединений (хлориды, соли лития, металлический литий) не превышает 10–15% глобального рынка, что связано с их узкоспециализированным применением.

Классификация литиевых концентратов базируется на типе исходного минерального сырья:

- Сподуменовые ( $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ ) — доминирующий тип, составляющий 90% добычи из руд;
- Петалитовые ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ) и лепидолитовые ( $\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ ) — второстепенные источники;
- Амблигонитовые ( $\text{LiAlPO}_4(\text{F},\text{OH})$ ) — редкие и малорентабельные.

Сподуменный концентрат с содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  5,9–7,9% служит основным сырьем для синтеза высокочистых соединений (гидроксид, карбонат батарейного класса, галогениды). Петалитовые (3,4–5,5%  $\text{Li}_2\text{O}$ ) и амблигонитовые (7,9%  $\text{Li}_2\text{O}$ ) концентраты находят применение в стекольной и керамической промышленности, часто используясь напрямую в составе шихты. Современные требования к рентабельности диктуют необходимость обогащения сподумена до содержания  $\text{Li}_2\text{O} \geq 6\%$  для последующего получения батарейных материалов [17].

Литиевые соединения могут отличаться по чистоте, исходя из требований различных конечных применений. Карбонат лития в промышленном производстве обычно имеет степень чистоты 98,5–99%, в то время как карбонат лития аккумуляторного сорта имеет чистоту выше 99,5%. Продукты с высокой степенью чистоты имеют большую стоимость, что обусловлено более высокими издержками производства, использованием дорогостоящей технологии и высокой потребительской стоимостью. Концентрации других примесей (магния, кальция, железа, фосфора и т. д.) также могут влиять на ценообразование.

Технические требования, предъявляемые к карбонату лития батарейного качества производителями литий-ионных батарей в России, соответствуют ТУ 6-09-3728, марки ХЧ (химически чистый) и представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 — Технические требования к карбонату лития по ТУ 6-09-3728, марки ХЧ

Наименование	Химический состав, массовая доля, не более %									
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Cl}^-$	Fe	Mg	Ca	Al	K+Na
Карбонат лития	99,5	$1\cdot 10^{-3}$	$5\cdot 10^{-3}$	$2\cdot 10^{-3}$	$2\cdot 10^{-3}$	$1\cdot 10^{-3}$	$1\cdot 10^{-3}$	$3\cdot 10^{-3}$	$1\cdot 10^{-3}$	$5\cdot 10^{-3}$

Содержание железа (Fe), нитрата ( $\text{NO}_3$ ) и алюминия (Al) не должно превышать 0,001%. Для щелочных металлов (K+Na) установлен лимит 0,005%. Кальций (Ca) допускается в

количестве до 0,003%. Такие строгие нормы обусловлены требованиями электрохимических производств.

Данные технические условия обеспечивают возможность использования карбоната лития марки ХЧ в особо ответственных отраслях. Материал соответствует требованиям производства современных литий-ионных аккумуляторов, специальных оптических стекол и высокотемпературной керамики.

Жесткий контроль примесей особенно важен для электрохимических применений, где посторонние ионы могут существенно ухудшать эксплуатационные характеристики. Указанные нормы гарантируют стабильность электрохимических процессов и воспроизводимость свойств конечных продуктов.

Современный рынок лития характеризуется высокой волатильностью, обусловленной стремительным развитием электромобильного сектора и нестабильностью цепочек поставок. По данным последнего отчета Benchmark Mineral Intelligence (2025), в 2024 году глобальное потребление лития достигло 1,1 млн тонн в пересчете на карбонат лития (LCE), при этом средние цены стабилизировались на уровне \$14,000-20,000 за тонну после резкого падения в 2023 году.

В период 2016–2018 гг. существенный рост интереса к рынку электромобилей вызвал повышенный спрос на литиевую продукцию, что привело к резкому увеличению цен. Это стимулировало ввод новых добывающих мощностей. Однако последовавшее перепроизводство вызвало резкое падение цен в 2019–2020 гг. (рисунок 1.1).

После закрытия ряда предприятий в Австралии и Южной Америке, а также благодаря росту спроса на электромобили в Китае и ЕС цены стабилизировались, а в 2021 году начался их стремительный рост. Согласно данным Investing.com (рисунок 1.1), спот-цена на карбонат лития батарейного качества на Шанхайской бирже к концу 2022 года увеличилась более чем в 10 раз по сравнению с 2021 годом.

С начала 2023 года наблюдается резкое снижение цен на литиевую продукцию. К апрелю 2023 года цена на карбонат лития батарейного качества упала более чем в 3 раза по сравнению с началом года.

Эксперты выделяют две основные причины снижения цен:

-Резкое падение продаж электромобилей в Китае (на 50% по сравнению с рекордными показателями 2022 года), вызванное завершением государственной программы субсидирования.

-Увеличение предложения литиевой продукции в связи с плановым вводом новых добывающих предприятий. Ожидается, что производство карбоната и гидроксида лития может вырасти на 43%.

Аналитики прогнозируют дальнейшее снижение цен на литиевую продукцию примерно на 20% к концу 2023 года. Тем не менее, текущие цены остаются более чем в 5 раз выше показателей 2021 года.

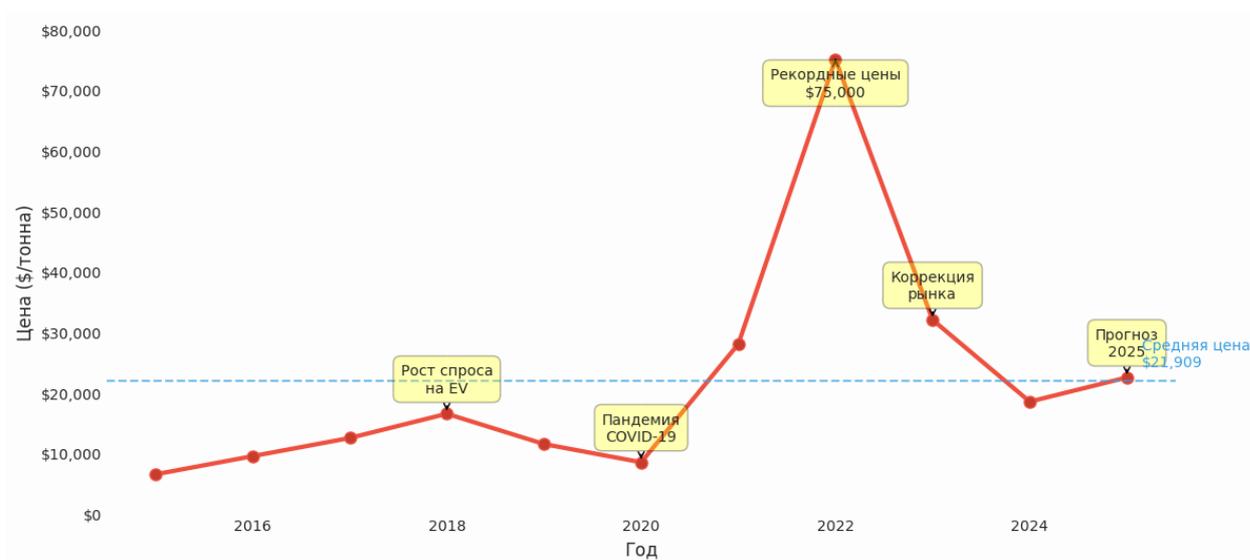


Рисунок 1.1 — График цены на карбонат лития батарейного качества

Основным драйвером спроса на литий остается производство электромобилей. По данным Международного энергетического агентства (IEA), в консервативном сценарии мировой парк электромобилей увеличится с 11 млн единиц в 2027 году до 145 млн к 2030 году (рост более чем на 1000%). В сценарии устойчивого развития этот показатель может достичь 70 млн единиц к 2025 году и 230 млн к 2030 году.

Согласно Statista.com и другим аналитическим источникам, для удовлетворения потребностей автопрома к 2030 году мировое потребление лития должно вырасти почти в 4 раза в пересчете на карбонат лития (LCE) (рисунок 1.2). По оценкам Fastmarkets, производство лития к 2030 году должно увеличиться в 4,5 раза. Хотя мировых ресурсов лития теоретически достаточно для удовлетворения спроса до 2100 года, после 2030 года потребуется разработка месторождений с низким содержанием лития

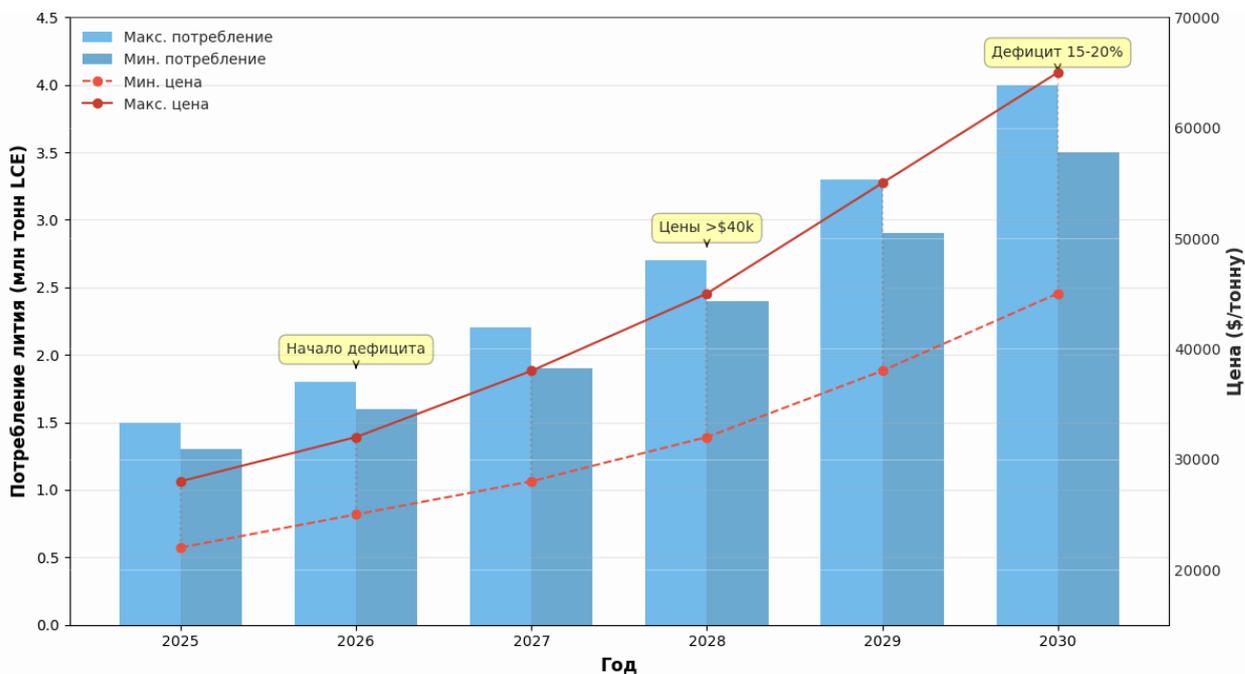


Рисунок 1.2 — Прогноз потребления и цен на литий в мире

Представленный комбинированный график отражает два ключевых параметра рынка лития. Прогнозируется рост с 1,3-1,5 млн т LCE (2025) до 3,5-4,0 млн т к 2030 году, CAGR  $\approx 22\%$ , расширяющийся диапазон столбцов свидетельствует о нарастающей неопределенности долгосрочных оценок, переломный момент — 2026 г., когда потребление превысит 1.6 млн т, создавая предпосылки для структурного дефицита.

Ожидается удорожание с 22–28 тыс.долл/т до 45-65 тыс.долл/т к 2030 году. Критический рубеж — 2028 г. (превышение 40 тыс.долл/т), обусловленный отставанием ввода новых мощностей и геополитическими рисками в Чили, Аргентине, Боливии. Максимальная волатильность прогнозируется в 2029-2030 гг. (разброс цен  $\pm 25\%$ ).

Литий характеризуется высокой реакционной способностью, бурно реагируя с кислородом, азотом, серой, фосфором, аммиаком и водой, при взаимодействии с последней выделяется водород. Среди солей лития особо важны хлориды, сульфаты, нитраты и гидроксиды, обладающие высокой растворимостью в воде.

Основные запасы лития сосредоточены в верхних слоях земной коры, преимущественно в форме редкометальных пегматитов, которые характеризуются высоким содержанием лития (1,5-3,5%  $\text{Li}_2\text{O}$ ) и представляют основную категорию источников для промышленного производства. Кроме того, значительную роль играют сопутствующие минералы, такие как цинвальдит и прочие слюды, обогащённые литием. Градация промышленных месторождений основана на масштабе запасов (от малых до крупных) и концентрациях лития, определяющих экономическую целесообразность разработки.

За последние годы рынок лития существенно вырос благодаря растущему спросу на материалы для хранения энергии («зелёная энергетика»), электромобильной отрасли и

производству новых поколений аккумуляторов. Благодаря уникальным свойствам — высокой теплопроводности, электрохимическому потенциалу и малой плотности — литий становится ключевым материалом для инноваций в энергетике и транспорте.

Другими ключевыми направлениями использования лития остаются традиционные сферы, такие как стекла, керамика, легирование алюминиевых сплавов и специальные покрытия, но темпы роста этих рынков ниже по сравнению с аккумуляторами и альтернативной энергетикой. Большинство коммерческого лития производится путем переработки солевых рассолов и последующей глубокой очистки, что определяет структуру рынка.

Таким образом, развитие рынка лития продолжается стремительными темпами, обусловленными спросом на экологически чистые решения и технические инновации, и предполагает дальнейший рост потребления лития в ближайшие десятилетия.

Экспертные оценки предполагают дальнейшее умеренное снижение цен на литиевую продукцию в течение ближайших месяцев, несмотря на продолжающийся долгосрочный тренд увеличения глобального спроса на литий, связанный с расширением парка электромобилей и накопителей электроэнергии.

Согласно исследованиям ведущих международных организаций, спрос на литий вырастет в 4-5 раз к 2030 году, создавая условия для значительного расширения добычи и переработки лития. При текущих темпах роста (20% в год) разведанных запасов хватит на 70+ лет даже при высоких сценариях энергоперехода.

Таким образом, краткосрочная динамика цен обусловлена конъюнктурой рынка, тогда как среднесрочные перспективы зависят от решений правительств и бизнеса относительно электрификации транспорта и внедрения инновационных энергетических технологий.

## **1.2 Современное состояние технологий вскрытия и переработки слюдистых литийсодержащих руд и концентратов**

В течение последнего десятилетия выполнен ряд обзоров литературы по добыче и переработке литийсодержащих минералов и рассолов. Проведен обзор литературы по выщелачиванию силикатных минералов, включая лепидолит [21]. Представлен обзор методов обработки, использовавшихся для извлечения лития из первичных (руды и рассолы, морская вода) ресурсов [22].

Представили подробный обзор распространенных методов переработки сподумена, лепидолита, циннвальдита, амблигонита и рассолов на основе статей, опубликованных до середины 2015 года, но не рассмотрели новые подходы, основанные на разложении литиевого сырья щелочью и обработке азотной кислотой [23]. Изучена литература по извлечению и переработке лития. Исследованы основные процессы, используемые для извлечения лития из

первичных и вторичных источников [24]. Проведен краткий обзор методов производства лития из рассола и переработки литий-ионных аккумуляторов с истекшим сроком службы [25].

Представлен анализ современного состояния технологии переработки сподумена, лепидолита, циннвальдита, петалита, но не рассмотрены новые технологии переработки продуктивных растворов по технологии DLE [18].

Ниже рассмотрены известные к настоящему времени и наиболее применимые к промышленной реализации методы переработки литиевых слюдистых руд по отдельным технологическим операциям с использованием различных способов.

### **1.2.1 Обогащение слюдистых литиевых руд**

Основной метод обогащения литиевых руд – флотация. Возможна комбинация физических процессов обогащения (гравитационные методы для удаления тяжелых минералов, магнитная сепарация для удаления железосодержащих минералов) и флотации.

Опубликованы данные о применении флотации для первичного концентрирования из слюдистых руд (массовая доля циннвальдита 20%, мусковита 27%, глины 34%, кварца 17%, апатита и топаза по 1%). Из слюдистых руд с исходной массовой долей  $\text{Li}_2\text{O}$  0,84%, получен литиевый концентрат с массовой долей  $\text{Li}_2\text{O}$  1,45% при степени обогащения 1,7 с извлечением 98%, выход черного литиевого концентрата составил 41%. В качестве собирателя использован первичный амин (додециламин, активность 98%) при диапазоне расхода 150-500 г/т (в среднем 350 г/т). Контакт с регулятором среды составил 5 мин при  $\text{pH}=3,5-5$ , продолжительность флотации силикатов 8 мин. Перед флотацией проводится обесшламливание. Применение для доводки черного литиевого концентрата (массовая доля  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4,5-5%) высокоградиентной магнитной сепарации позволило повысить качество литиевого концентрата по  $\text{Li}_2\text{O}$  до 2,07% (степень обогащения от операции 1,4) при снижении извлечения до 70% и при сокращении выхода концентрата доводки практически в 2 раза. Исследование минерального состава показало, что магнитная фракция представлена циннвальдитом с содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  в зернах 2,5-5%. Затем предлагается обжиг магнитной фракции с гипсом и известью при температуре 1050 °С, с образованием растворимых сульфатных форм  $\text{KLiSO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{KNa}(\text{SO}_4)_2$ . При температуре 825 °С получен искусственный эвкрипит  $\text{LiAl}[\text{SiO}_4]$ , который выщелачивается сильной кислотой.

Согласно приведенных в обзоре данных переработки слюдистых литийсодержащих руд, извлечение лепидолита повышается при тонком помолу руд и плотности пульпы по твердому при флотации менее 25%. Согласно приведенных в обзоре сведений, извлечение оксида лития составляет 50-70%, при качестве концентратов 3,6-4% по  $\text{Li}_2\text{O}$ . Расход катионных собирателей на основе первичных аминов составляет 150-350 г/т, флотация проводится либо в щелочном диапазоне  $\text{pH}$ , либо в кислой среде. Реже применяют четвертичные аммониевые собиратели в

сернокислой среде при  $\text{pH}=2,7$  и менее. В последнее время применяются эфиры аминов и производные четвертичных аммониевых оснований. [6]

В обзоре сообщают об успешной флотации литиевой слюды в сернокислой среде ( $\text{pH} \sim 2$ ) эфирами аминов (смесь Aeromine 3000 и Armeen12D) – извлечение 90% при качестве концентрата 4,5%  $\text{Li}_2\text{O}$ ; фраза о сложности поддержания подобного реагентного режима позволяет предположить о крайней сложности масштабирования, данного реагентного режима флотация с достижением заявленных технологических показателей на практике. В обзоре приводится информация исследователей о получении из модельной смеси лепидолита и кварца методом микрофлотации литиевого концентрата с массовой долей оксида лития более 5% при извлечении 95% при  $\text{pH}=7$ , концентрация собирателя в жидкой фазе 60 мг/л. Первоисточник информации показал, что лучшие показатели получены при использовании при данной концентрации (60 мг/л) 2-х компонентного собирателя, в состав которого входят катионный собиратель додециамин ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ ) и он же в смеси с олеатом натрия ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{Na}$ ) в соотношении 2:1, по сути увеличена доля катионного собирателя до 4:1, что позволило исследователям снизить флотоактивность кварца и селективно извлечь в концентрат лепидолит узкой фракции  $-74+38$  мкм. Вызывает сомнение воспроизводимость подобных высоких технологических показателей для рядовых слюдистых литиевых руд из-за переменных содержаний оксида лития в лепидолите и близких флотационных свойств с породными силикатами, при подавляющем преобладании последних. Кроме того, возможность получения мономинеральных концентратов при столь высоком извлечении ограничивает сростковый состав коренных руд. К сожалению, до сих пор не создано способов разрушения минеральных ассоциаций, с получением свободных зерен, подобно россыпным месторождениям.

В работе других исследователей сообщается об успешном применении механоактивации флотационного концентрата, полученного из лепидолитовой руды из Португалии (регион Гонсалу). В лабораторных условиях исследовательского университета руда была измельчена в валковой дробилке до  $-500$  мкм, которая затем была флотирована собирателем Aeromine 3000C (смесь аминов, разработанная для флотации слюдистых руд Cytec (Solvey)) [13] и пенообразователем МИБК с получением концентрата с массовой долей 1,95%  $\text{Li}$  или 4,20%  $\text{Li}_2\text{O}$ . Флотационный концентрат направлялся на механоактивацию и выщелачивание. В статье [5] отмечено, что процессы извлечения лития из группы лепидолита (полилитионит/ $\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ; трилитионит/ $\text{K}(\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{1,5})(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ) активно исследуются в связи с его широким распространением, низким содержанием железа и дополнительным содержанием редких металлов, таких как цезий и рубидий. В тоже время необходимо констатировать, что слюдистые литиевые руды труднообогатимые в сравнении со сподуменовыми, технология обогащения более затратная.

Известно применение термохимического обогащения сподумена (декрипитация – нагревание, затем охлаждение) с последующим избирательным измельчением. Сподумен, находящийся в виде  $\alpha$  – модификации, при нагревании до 950-1200°C переходит в  $\beta$  – модификацию и разрушается. Минералы вмещающих пород при этом свою крупность не изменяют [14].

В отличие от сподуменовых руд, для литиевой слюдистой руды обогащение с применением гравитационного обогащения, магнитной и радиометрической сепарации, сепарации в тяжелых суспензиях мало эффективны вследствие низкой контрастности по всем физическим критериям – плотность, магнитная восприимчивость, естественная и наведенная радиационная активность.

Таким образом, алюмосиликаты относятся к труднообогатимым рудам вследствие близких физических, физико-механических и физико-химических свойств с породными минералами.

### **1.2.2 Кислотные методы переработки**

В качестве выщелачивающего агента при кислотной обработке руд и концентратов наиболее распространенными являются серная, соляная, азотная и плавиковая кислота. Гидрометаллургические методы с использованием соляной кислоты являются наиболее распространенными при промышленной переработке литийсодержащих соединений. Использование остальных вышеперечисленных кислот сопровождается сложностями в части обеспечения экологической безопасности, экономической целесообразности и аппаратурного оформления технологических схем.

#### **1.2.2.1 Сернокислотное выщелачивание**

Сернокислотная технология остается наиболее распространенным методом извлечения лития из минерального сырья благодаря отработанным производственным циклам, минимальным требованиям к контролю параметров и стабильности выходных характеристик продукции. Процесс реализуется через последовательность операций: высокотемпературное прокалывание руды для деструкции кристаллических структур, обработку серной кислотой с образованием растворимых сульфатов, стадию водного выщелачивания для перевода лития в раствор, очистку от примесных элементов методом селективного осаждения, концентрирование раствора путем выпаривания и финальное выделение целевых соединений лития посредством контролируемой кристаллизации. Универсальность метода подтверждается его применением в промышленных масштабах на протяжении десятилетий, что связано с возможностью стандартизации условий на каждом этапе без потери эффективности [33].

Рядом исследователей изучено влияние таких технологических параметров как температура, время, концентрация кислоты, массовое соотношение выщелачивающего агента (серной кислоты) и исходного сырья на показатель извлечения лития. Основные результаты проведенных исследований представлены в таблице 1.5.

На основании данных, представленных в таблице 1.5 можно сделать вывод о том, что для вскрытия минералов группы лепидолита рекомендуется применять метод прямого выщелачивания серной кислотой (без предварительного прокаливания). При этом лепидолитовый, петалитовый и циннвальдитовый концентрат сначала измельчали до крупности от 71 до 100 мкм, смесь минералов с кислотой нагревали от 127 до 300 °С в течение 0,25-9 часов. Извлечение лития в продуктивный раствор составило от 75 до 97,3%. Наименьшее извлечение лития достигнуто при условии, что лепидолит прокаливали при 900°С в течение 30 минут, а далее проводили сульфатизирующий обжиг с 70%-й серной кислотой при соотношении фаз (Т:Ж) 1:1 при 130°С в течение 15 минут. Наилучшие показатели достигнуты при прямом выщелачивании лепидолита с определенной концентрацией серной кислоты. Когда 55% серная кислота реагирует с лепидолитом при массовом соотношении 2:1, при 135 °С в течение 9 ч, извлечение лития может достигать 96,72%. Однако у этого метода есть такие проблемы, как большая остаточная кислотность и длительное время реакции [37]. Также известны результаты экспериментов с извлечением лития непосредственно из лепидолита сернокислотным методом и обнаружено, что при механической активации руды извлечение лития превышает 70% и при температуре в 100°С [38]. Затем дальнейшие исследования показали, что по сравнению с такими факторами, как концентрация серной кислоты и время выщелачивания, температура выщелачивания оказывает значительное влияние на извлечение лития. Когда оптимальная температура выщелачивания составляет 50°С, извлечение лития может достигать 90% [39].

Преимущество применения сернокислотного процесса заключается в широкой адаптируемости к сырью, включая циннвальдит, петалит и руды с содержанием оксида лития всего 0,5–1,5% [40, 41]. К недостаткам же можно отнести высокое потребление выщелачивающего агента (серной кислоты), а при осаждении  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  превращается в невостребованный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [42].

Сернокислотные методы сопровождаются высокой экологической нагрузкой, ввиду сброса отработанных кислотных остатков, и интенсивным энергопотреблением. В среднем для производства 1 тонны карбоната лития сернокислотным методом потребляется: 20,93 тонны воды, 2,87 тонн условного топлива и 2,29 тонн серной кислоты. При этом образуется большое количество отходящих газов и сточных вод, например химическое потребление кислорода составляет примерно 0,35 кг,  $\text{SO}_2$  – 11,39 кг, кека после выщелачивания 10,45 т. (Gu GZ и Gao TM, 2021 год).

Таблица 1.5 — Основные результаты опытов по извлечению лития при использовании серной кислоты

Минерал		Лепидолит					Петалит	Циннвальдит	
Содержание Li <sub>2</sub> O, %		3,94	4,52	4,2	4,2	2,92	4,1	3,0	
Прокаливание	Температура, °C	900	-	-	-	-	1100	-	
	Время, мин	30	-	-	-	-	120	-	
Сульфатизирующий обжиг	Соотношение фаз, кисл.:конц.	1:01	2:01	1:0,6	1:1	1,7:1	15:1	3:1	
	Температура, °C	130	135	165	130	200	300	127	215
	Время, мин	15	540	240	15	240	60	60	
Водное выщелачивание	Соотн., Т:Ж	-	1:02	1:10	1:02	1:02	01:07,5	01:01,5	
	Температура, °C	-	60	80	50	85	50	25	
	Время, мин	-	360	15	-	480	60	60	
	Извлечение Li, %	75,0	96,72	87,0	90,0	97,1	97,3	79,0	95,0
Ссылки		[35]	[36]	[37]	[38]	[39]	[40]	[41]	

### 1.2.2.2 Выщелачивание плавиковой кислотой

Исследователями предложена технология извлечения лития из лепидолита с использованием плавиковой кислоты, которая имеет преимущества низкого энергопотребления и высокого извлечения лития из руды при значительных экономической выгоде [48, 49].

Существует процесс, названный SiLeach™, который состоит из смешивания литийсодержащего концентрата лепидолита с источником фтора (фторид кальция или фтористый водород) и серной кислоты при 90°C. Сообщается, что извлечение лития в процессе составило более 80%, в течение трех часов в лабораторных условиях. Преимуществом

SiLeach™ заявляется его более низкая себестоимость переработки. Это снижение затрат в основном связано с меньшими затратами энергии на нагрев [53].

Современные научные разработки демонстрируют перспективность применения комбинированного кислотного выщелачивания для экстракции лития из лепидолитового сырья. Экспериментальные работы с использованием бинарной системы ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ ) позволили проанализировать зависимость эффективности процесса от температурных режимов, концентрации реагентов и времени воздействия. В результате оптимизации параметров достигнут рекордный уровень извлечения лития — 97,9%, что подтверждает возможность прямого получения элемента из минералов без промежуточной высокотемпературной обработки. Ключевым преимуществом технологии выступает исключение энергоемкой стадии прокаливания, что сокращает углеродный след производства и минимизирует образование токсичных газов ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ), характерных для пирометаллургических методов. Данный подход открывает путь к созданию ресурсосберегающих и экологически безопасных схем переработки литиевого сырья. Однако процесс предъявляет высочайшие требования к оборудованию и экологической безопасности ведения технологического процесса, что является причиной отсутствия промышленной реализации предложенного способа [52].

### **1.2.2.3 Выщелачивание азотной и соляной кислотой**

Чтобы избежать образования токсичного фторида водорода предложено использовать соляную кислоту вместо серной для выщелачивания циннвальдита. После 6 часов кислотного выщелачивания 29%-ной соляной кислотой извлечение лития достигло 84%. Последующими технологическими этапами были концентрирование и удаление примесей, осаждение карбоната лития промышленного качества. Сквозное извлечение лития в товарную продукцию составило около 70% [46].

Процесс азотнокислотного выщелачивания изучен в лабораторных условиях. Заключается он в обработке смеси литийсодержащего силикатного минерала азотной кислотой при повышенной температуре около  $170^\circ\text{C}$  и давлении 2 МПа, с получением нитрата лития и пирофиллита в качестве побочного продукта. При указанных выше условиях, извлечение лития составляет 85% [46].

Соляной кислотой было предложено выщелачивать  $\beta$ -сподумен после декрипитации. Концентрат измельчается до содержания 100% класса крупности менее 100 мкм и смешивается с 20%  $\text{HCl}$ . Процесс протекает в печи при  $108^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении в течение 8 часов [54].

Показано, что для получения лучшего извлечения с помощью  $\text{HCl}$  требуются более высокие концентрации реагента, что делает процесс слишком дорогим с точки зрения стоимости энергии и химикатов. В настоящее время процессы извлечения лития из руд и

концентратов с применением соляной или азотной кислот находятся на стадии лабораторных исследований [55].

### 1.2.3 Щелочные методы переработки

С целью снижения себестоимости производства литийсодержащей продукции путем снижения затрат на энергоресурсы, реагенты были проведены исследования по разработке технологий при использовании альтернативных сернокислотному выщелачиванию методов. Наиболее пригодными щелочными выщелачивающими агентами для промышленного использования являются гидроксид натрия и кальция, а также карбонат натрия. Наилучшие результаты, которые были достигнуты при использовании щелочных методов переработки литийсодержащего сырья сведены в таблицу 1.6 для анализа.

#### 1.2.3.1 Карбонатное выщелачивание под давлением

Карбонатное выщелачивание является одной из альтернатив процессу сернокислотного выщелачивания после декрипитации с извлечением лития от 30 до 82%. Этот процесс существенно не изменился с тех пор, как впервые был предложен [57].

Процесс позволяет получать карбонат лития из  $\beta$ -сподумена путем смешивания его с карбонатом натрия и обработкой под давлением в автоклаве при температуре от 175 до 250 °C и высоком давлении в диапазоне от 0,8 до 4,3 МПа в соответствии с реакцией [58] и [55]:

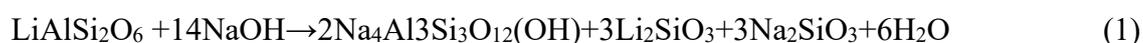


После карбонизации в суспензию подается  $\text{CO}_2$ , далее раствор отделяют от осадка фильтрованием, нагревают и осаждают  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Основными недостатками этого процесса являются чрезмерные затраты на автоклавирование и нагрев [55], сложность оборудования, высокая металлоемкость и низкое извлечение при выщелачивании и получении карбоната лития [59].

В настоящее время только China ENFI Engineering Co., Ltd провела пилотное испытание метода автоклавирования с карбонатом натрия и результат показал, что технология осуществима, имеет широкие рыночные перспективы и имеет условия для проведения укрупненных лабораторных испытаний и полупромышленных испытаний [62].

#### 1.2.3.2 Метод гидроксида натрия

При взаимодействии с гидроксидом натрия алюмосиликат лития преобразовывается по реакции 4:



Для лепидолита предложен процесс извлечения лития при использовании  $\text{NaOH}$ . Изучено влияние концентрации щелочи, соотношение лепидолита к щелочи, температуры

реакции и времени, т.е. параметров, влияющих на извлечение лития. В оптимальных условиях достигнуто извлечение лития на уровне 98,2% [61].

В последующих работах показано, что увеличение давления позволяет сократить время реакции, уменьшить количество используемой щелочи, что позволяет снизить затраты на последующую обработку и, как следствие, себестоимость продукции. В оптимизированных условиях давление пара необходимо поддерживать на уровне 9 МПа, массовое отношение лепидолита к щелочи 1:1,2, время реакции 2 ч при измельчении лепидолита до 100% класса крупности менее 150 мкм. Извлечение лития из лепидолита составил при вышеописанных условиях составило 96,9% [60].

Важным преимуществом применения метода гидроксида натрия является то, что фтор в лепидолите не образует коррозионную плавиковую кислоту в щелочной среде, что в свою очередь позволяет избежать коррозии оборудования. Основные результаты проведенных ранее исследований по методу гидроксида натрия представлены в таблице 1.6.

### 1.2.3.3 Метод гидроксида кальция

Различные исследователи изучали извлечение лития из прокаленных литиевых руд при использовании  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (гидроксид кальция). Для обесфторивания лепидолит прокаливали при температуре 860°C в течение 30 минут, а затем подвергали выщелачиванию известковым молоком. В процессе исследования было оптимизировано влияние таких факторов как кинетика обжига с целью обесфторивания, температура при выщелачивании, время и соотношение извести к обесфторенному лепидолиту. Удалось достигнуть извлечения лития в 98,9% при оптимальных условиях [63]

Процесс имеет небольшой поток материала и твердых отходов, но газ, выделяющийся при обесфторивании трудно поддается обработке и требует дорогостоящего оборудования [64]. Основные результаты по достигнутым показателям при использовании метода гидроксида кальция представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 — Основные результаты опытов по извлечению лития щелочными методами

Минерал		Лепидолит				Петалит	Сподумен
Содержание $\text{Li}_2\text{O}$ , %		4,47		3		3,8	6,05
Выщелачивающий агент		NaOH		$\text{Ca}(\text{OH})_2$		NaOH	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
Концентрация раствора выщелачивающего агента, %		50	99,82	97,6		45	0,105
Соотношение фаз, реагент:минеральное сырье		3,5:1	1,2:1	2:1	1:1	1:01	4:01
Водное выщелачивание	Температура, °C	190		150		280	225
	Время реакции, мин	240	120	60		45	60
	Извлечение Li, %	98,2	96,9	98,9	97,9	90,5	96,01

## **1.2.4 Методы переработки, основанные на взаимодействии с солями**

Технология солевого обжига литиевых руд демонстрирует экономические и технологические преимущества перед кислотными аналогами, включая сниженные эксплуатационные затраты, уменьшенное разрушение аппаратуры и повышенную чистоту экстракционных растворов. Селективность взаимодействия солевых реагентов с целевыми компонентами руды позволяет минимизировать переход сопутствующих примесей в рабочую среду, что существенно упрощает последующие стадии очистки продуктивных растворов. В качестве флюсующих агентов применяются карбонатные ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и сульфатные ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) соединения, которые при высокотемпературном воздействии ( $800\text{--}950^\circ\text{C}$ ) обеспечивают конверсию литийсодержащих минералов в водорастворимые формы. Отсутствие необходимости использования агрессивных кислот не только сокращает расходы на коррозионностойкие материалы, но и исключает образование токсичных побочных продуктов, характерных для сернокислотной переработки. Данный подход, как показано в исследованиях [18], создает предпосылки для разработки энергоэффективных и экологически сбалансированных производственных циклов в литиевой промышленности.

### **1.2.4.1 Обжиг с известняком**

Метод обжига лепидолита с известняком изучался различными учеными, которые изучали влияние различных технологических параметров, в том числе: соотношения масс, температуры прокалики; соотношение масс, температуры и времени на выщелачивании лития [66, 67, 68]. Извлечение лития и рубидия составило более 90% после обжига цинвальдитового и лепидолитового концентрата и известняка, с последующим выщелачиванием водой [69]. Однако в аналогичных исследованиях [70] не удалось получить вышеуказанных результатов, что связано с образованием аморфной стеклянкой фазы при температуре прокаливания выше  $835^\circ\text{C}$ , ограничивающей выщелачивание лития и рубидия [71]. Оптимальными условиями выщелачивания лития и рубидия являются обжиг при  $825^\circ\text{C}$  и выщелачивание при  $95^\circ\text{C}$  [71].

### **1.2.4.2 Спекание с сульфатами**

Сульфатное спекание представляет собой эффективный метод экстракции лития из таких минералов, как лепидолит, цинвальдит и петалит, основанный на реакциях ионного замещения в кристаллических решетках. В ходе процесса ионы металлов из сульфатов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) замещают ионы лития в структуре алюмосиликатов, что приводит к образованию водорастворимого сульфата лития ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) и инертных алюмосиликатных остатков. Этот механизм обеспечивает высокую селективность, минимизируя переход нежелательных примесей в раствор, что упрощает дальнейшую очистку. Например, в экспериментах с лепидолитом при массовом соотношении минерала, сульфата калия, сульфата натрия и оксида

кальция 1:0,5:0,1:0,1 и температурном режиме 850°C в течение 30 минут достигается извлечение лития до 91,61% [74]. Важным фактором является равномерность распределения реагентов в шихте, так как локальные перегревы или недостаточный контакт компонентов могут снизить эффективность реакции.

Комбинирование сульфатов с хлоридами, как в случае использования  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaCl}_2$ , позволяет интенсифицировать процесс за счет синергетического эффекта. При массовом соотношении лепидолита к реагентам 1:0,5:0,3 и обжиге при 880°C в течение 30 минут извлекается свыше 90% лития, рубидия и цезия [75]. Например, при соотношении лепидолит/ $\text{K}_2\text{SO}_4$ / $\text{CaSO}_4$  = 1:0,20:0,25, температуре 900°C и времени обработки 1 час извлечение лития достигает 95% [76]. Это связано с полным замещением доступных ионов лития в кристаллической решетке, после чего дальнейшее увеличение доли сульфата калия не влияет на выход.

Экономическая целесообразность метода повышается при замене дорогостоящего  $\text{K}_2\text{SO}_4$  на более доступный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Эксперименты с составом 0,15:0,45:1 (лепидолит/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ / $\text{CaSO}_4$ ) при 900°C демонстрируют извлечение лития на уровне >90% [77], что сопоставимо с результатами использования калиевых солей. Применение только  $\text{CaSO}_4$  обеспечивает экстракцию 84% [78], что объясняется меньшей активностью кальция в реакциях ионного обмена. Альтернативные реагенты, такие как  $\text{FeSO}_4$ , также исследуются, но их эффективность ограничена образованием труднорастворимых соединений железа, осложняющих последующее выщелачивание [79].

Метод адаптирован для переработки циннвальдита и петалита, отличающихся структурой алюмосиликатного каркаса. Например, спекание циннвальдита с  $\text{CaSO}_4$  при 975°C обеспечивает извлечение лития 93% [80]. Оптимизация состава шихты (6:4,2:2 циннвальдит/ $\text{CaSO}_4$ / $\text{NaOH}$ ) с обжигом при 950°C и последующим выщелачиванием при Т:Ж=1:10, 90°C в течение 30 минут повышает показатель до 96% [81]. Введение  $\text{NaOH}$  способствует разрушению силикатной матрицы, высвобождая дополнительные ионы лития. Для петалита максимальная эффективность (99%) достигается при соотношении 1:1 с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и прокаливании при 1000°C в течение 60 минут [82]. Высокая температура компенсирует низкую реакционную способность петалита, связанную с его плотной кристаллической решеткой. Например, обработка циннвальдита смесью  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ / $\text{CaSO}_4$  при 800°C и 1050°C дает 97% и 84% извлечения лития соответственно, но эффективность по рубидию остается низкой (14–23%) [78]. Это объясняется конкурентным замещением ионов: больший радиус  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$  затрудняет их выход из решетки по сравнению с  $\text{Li}^+$ .

Сводные данные, приведенные в таблице 1.7, подтверждают, что сульфатный метод превосходит карбонатный аналог по эффективности и селективности, особенно для сложных литиевых слюд.

Таблица 1.7 — Результаты исследований по разработке технологии сульфатного и карбонатного метода обжига

Минерал	Содержание Li <sub>2</sub> O, %	Обжиг			Выщелачивание			Извлечение Li <sub>2</sub> O, %	Ссылки
		Соотношение фаз	Температура, °С	Время, мин	Т:Ж	Температура, °С	Время, мин		
Лепидолит	4,21	Li:Ca=1:3-3,5	830-850	30	-	-	-	89,6	Sun YR, 1984
	3,91	Минерал: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :CaO= 40:15:4	940-960	120	1:2	96	120	90	Feng YL et al., 2018
	4,30	Минерал:Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :CaO= 1:0,5:0,1:0,1	840-860	30	1:2.5	24	30	91.61	Yan QX et al., 2012b
	4,30	Минерал: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :CaCl <sub>2</sub> = 1:0,5:0,3	870-890	30	1:2.5	24	30	94.80	Yan QX et al., 2012c
	3,90	Минерал: K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :CaSO <sub>4</sub> = 1:0,2:0,25	890-910	60	1:3	24	60	95	Guo CP et al., 2014
	3,84	n(SO <sub>4</sub> :Li)=3:1	840-860	90	1:1	24	60	93	Luong VT et al., 2014
	4,20	Минерал: CaSO <sub>4</sub> :Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =1:0,45:0,15	870-880	60	1:10	80	240	90, 01	Vieceli N et al., 2016
Циннвальдит	2,76	Минерал: CaCO <sub>3</sub> =1:5	825	60	1:10	95	60	84	Vu H et al., 2013
	2,07	Минерал: CaSO <sub>4</sub> =2:1	1050	60	1:10	85	30	84	Siame E and Pascoe RD, 2011
	2,07	Минерал: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =2:1	850	60	1:10	85	30	97	Siame E and Pascoe RD, 2011
	2,99	Минерал: CaSO <sub>4</sub> : Ca(OH) <sub>2</sub> =6:4,2:2	950	60	1:10	90	30	96	Jandová J et al., 2009
Петалит	4,37	Мин.: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =1:1	1000	60	1:25	80	60	99,01	Setoudeh N et al., 2020

### 1.2.5 Методы хлорирования

Хлоридный метод основан на применении хлорирующих реагентов для конверсии лития и сопутствующих элементов руды в водорастворимые хлориды. Основными агентами выступают  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и газообразный  $\text{Cl}_2$ , которые обеспечивают селективное преобразование целевых компонентов [92].

Исследования показали, что температура обжига, продолжительность процесса, соотношение твердой и жидкой фаз, а также массовые доли реагентов критически влияют на эффективность экстракции. Например, обработка лепидолита  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при оптимизированных параметрах позволяет достичь 91% извлечения лития [84]. Использование смеси  $\text{CaCl}_2/\text{NaCl}$  (0,6:0,4:1 к массе руды) при  $880^\circ\text{C}$  в течение 30 мин обеспечивает извлечение 92,86% Li, 93,60% Rb и 93,01% Cs [86]. Применение только  $\text{CaCl}_2$  (соотношение 3:4 к руде) с обжигом при  $900^\circ\text{C}$  и последующим выщелачиванием (Ж:Т=1:3,  $25^\circ\text{C}$ , 40 мин) увеличивает выход лития до 95,36% [87].

Газообразный хлор демонстрирует высокую активность: обжиг лепидолита с  $\text{Cl}_2$  при  $850^\circ\text{C}$  в течение 3 часов извлекает 92,49% Li и 71,06% K. Добавление  $\text{CaO}$  ускоряет кинетику хлорирования, сокращая время обработки [88].

Пилотная установка компании Ganfeng Lithium подтвердила преимущества метода: сокращенный технологический цикл, высокие показатели извлечения Li (до 95%), минимальное образование отходов и возможность комплексной переработки K, Rb, Cs. Однако метод имеет ограничения: коррозионное воздействие на оборудование, необходимость использования спецматериалов, сложность утилизации хлоридных остатков [89–91].

Классификация методов переработки делит технологии на прямые (без предварительной подготовки) и непрямые (с декрипитацией). Экономический анализ (таблица 1.8) показывает, что прямые методы дешевле:

- Низкая себестоимость:  $<2500$  \$/т;
- Средняя: 2500–5000 \$/т;
- Высокая: 5000–7000 \$/т [101].

Затраты на декрипитацию составляют ~12% общих расходов при производстве  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , что делает непрямые методы менее рентабельными [105].

Таблица 1.8 — Сравнительные показатели процессов извлечения лития из руд и концентратов

Процесс	Метод	Минералы	Температура и давление	Помол, размер зерна	Время	Продукт	Извлечение	Экология и безопасность	Себестоимость	Комментарии
Процесс непрямого вскрытия	Серная кислота	Сподумен	Декрипитация при температуре 1050°C и обработка β-фазы при температуре 175-250°C, при атмосферном давлении	0,25 мм	1 час	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	85-90%	Низкие риски для здоровья и безопасности	Высокая стоимость	Требуется декрипитация. Первоначально предложен Эллестадом и Лейтом(1950)
	Плавиковая кислота	Сподумен	Декрипитация. Обработка при температуре от 225 до 325°C	-	1.5 часа	LiF	97%	Очень высокий риск	Высокая стоимость	Куанг и др. (2012,2010,2014). Возможно, но очень опасно и не практично
	Соляная кислота	Литийсодержащие минералы	Печь для хлорирования при температуре 108°C после декрипитации при 1050°C.	75 мкм	8 часов	LiCl	90%	Очень высокий риск	Высокая стоимость	Требуется декрипитация и высокие концентрации реагента. Высокая стоимость энергии и химикатов. Чрезмерные затраты на декрипитацию, автоклавирование и химикаты
	Азотная кислота	Литийсодержащий минералы	170°C после разложения при 1050°C. Давление 1 МПа	75-300 мкм	1 час	LiNO <sub>3</sub>	95%	Высокий риск	Высокая стоимость	
	Карбонат натрия	Силикатные минералы, содержащие литий	От 175 до 250°C, после декрипитации, при 1050°C, давление колеблется от 0,8 до 4,3 Мпа.	75-300 мкм	1 час	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	95%	Средний риск	Высокая стоимость	

Продолжение таблицы 1.8

	Гидроксид натрия	Силикатные минералы, содержащие литий	При температуре от 100 до 200°C после прокаливания. Диапазон давлений от 0,1 до 1,7 МПа	-	1- 3 часа	LiHCO <sub>3</sub>	90%	Средний риск	Высокая стоимость	Требует чрезмерных затрат на автоклавирование и нагрев, а также сложных этапов с низкой эффективностью преобразования
	Известняк и известняковая крошка	Сподумен	От 100 до 205°C и от 0,35 до 1.73 Мпа после декрипитации, при температуре от 825 до 1050°C	P100 из 100мкм	2 часа	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85-90%	Средний риск	Высокая стоимость	Чрезмерные затраты на нагрев, автоклавирование и химикаты
	Хлорид натрия	Сподумен	-	-	-	LiCl	98%	Средний риск	Высокая стоимость	Чрезмерные затраты на нагрев, химикаты и складирование отходов
Процессы прямого извлечения	Серная кислота	Сподумен	От 250 до 400°C и давлением в диапазоне от 0,35 до 3,5 МПа	P82 из 50 мкм	0,5-4 часа	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95%	Низкий уровень риска	Высокая стоимость	Основным недостатком является образование силикагелей и высокая концентрация реагентов, необходимых для извлечения лития
	Серная кислота	Лепидолит	От 140 до 200°C атмосферное давление	P85 из 74 мкм и P95 из 160мкм	4 часа	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	85%	Низкие риски для здоровья и безопасности	Средняя стоимость	
	Серная кислота	Богатые литием слюды, такие как лепидолит и циннвальдит	От 90 до 130°C	P80 из 74 мкм	24 часа	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90%	Низкий риск для здоровья и безопасности	Низкая стоимость, отсутствие чрезмерного нагрева	Этот процесс известен в перерабатывающей промышленности
	Плавиновая и серная кислота	Сподумен	230°C	P 100 из 160мкм	1,5 часа	LiF	96%	Высокий риск	Низкая стоимость	Этот процесс возможен, но весьма опасен и непрактичен
	Гидроксид натрия	Сподумен, петалит, лепидолит, другие из подгруппы лепидолита	Температура 200-500°C диапазон давления от 0,1 до 1,7 МПа	P100 из 160мкм	72 часа	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	96%	Средний риск	Средняя стоимость	Этот процесс известен в перерабатывающей промышленности
	Известняк	Лепидолит	От 800 до 1000°C	P100 из 74 мкм	3 часа	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80%	Средний риск	Средняя стоимость	Этот процесс известен

### 1.3 Современные методы переработки литийсодержащих растворов

Уникальные физико-химические характеристики ионов лития — рекордно малый ионный радиус (0,076 нм) в сочетании с исключительной подвижностью — исключают возможность их избирательного поглощения стандартными катионообменными материалами [7]. Это обусловлено двумя ключевыми факторами: во-первых,  $\text{Li}^+$  не способен формировать анионные соединения или устойчивые хелатные комплексы; во-вторых, его поведение в водных растворах практически идентично другим щелочным металлам, что затрудняет селекцию [11, 112].

До появления специализированных технологий переработка литиевых растворов требовала многостадийного процесса, включающего последовательное выпаривание, очистку от примесей и осаждение карбоната лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) с использованием кальцинированной соды. Основой метода служила разница в растворимости соединений лития и сопутствующих элементов (таблицы 1.1, 1.2), а также уникальное свойство сульфата лития, который, в отличие от сульфатов натрия и калия, не образует квасцов [17, 18, 108, 115]. Для дополнительной очистки применялись ионообменные смолы промышленного производства (Tokem-308, Purolite S930, Amberlite IRC 748, Axionit-3S) [109–112] и экстракционные методики с такими реагентами, как трибутилфосфат (ТБФ) и ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Ди-2-ЭГФК), с последующим осаждением  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [113, 114].

Прорывом в отрасли стало внедрение технологий прямого извлечения лития (Direct Lithium Extraction, DLE), позволяющих селективно выделять  $\text{Li}^+$  непосредственно из растворов любого состава — от геотермальных рассолов до морской воды — без предварительного концентрирования. Среди ключевых преимуществ DLE: сокращение длительности производственного цикла на 70–80% за счет исключения этапов выпаривания; экономическая рентабельность переработки растворов с крайне низким содержанием  $\text{Li}$  (<50 мг/л); универсальность к ионному составу исходного сырья; минимизация образования вторичных отходов; получение продукции батарейного качества ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  с чистотой 99,0–99,9%) [116].

В рамках DLE применяются три подхода: сорбционные методы с использованием материалов, избирательно захватывающих  $\text{Li}^+$  за счет эффекта «ионного сита» или молекулярного распознавания; экстракционные методы на основе фосфорорганических реагентов; мембранные технологии, обеспечивающие физическое разделение ионов.

По данным на текущий момент, 14 международных проектов DLE (США, Канада, Германия, Чили, Аргентина) находятся на стадии реализации. Из них 11 используют сорбционные технологии, 2 — мембранные, и 1 — экстракционные [126–141]. Это позволяет осваивать нетрадиционные источники сырья: пластовые воды нефтегазовых месторождений,

дренажные рассолы горных выработок, термальные воды, что критически важно для обеспечения растущего спроса на литий.

### 1.3.1 Сорбционные методы

В сорбционных процессах DLE используются сорбенты нового поколения – неорганические сорбенты с эффектом ионного сита и иониты с эффектом молекулярного распознавания (ИМР). Селективная сорбция Li возможна только путем селекции по размеру по эффекту ионного сита, что лежит в основе действия Li-селективных неорганических сорбентов, органических экстрагентов на основе краунэфиров, а также ионитов молекулярного распознавания. Уникальной особенностью Li является то, что катион Li<sup>+</sup> обладает наименьшим радиусом из всех существующих катионов металлов. Это обуславливает его весьма высокую мобильность и способность к быстрому внедрению (интеркаляции) в различные кристаллические структуры. Практический интерес в качестве неорганических сорбентов для Li представляют три типа соединений: литий-алюминатные сорбенты (LDH сорбенты), литий-манганатные сорбенты (ОЛМ-сорбенты) и литийтитанатные сорбенты (ОЛТ-сорбенты). Большая часть данных сорбентов характеризуется кристаллической структурой. Часть LDH-сорбентов и ОЛТ-сорбентов обладает слоистой структурой. Эти соединения дешевы, нетоксичны и высокоселективны к Li. Иониты молекулярного распознавания – это сорбенты хелатного действия, имеющие в своей структуре сорбционно-активные полости или молекулярные циклы, размеры и пространственная конфигурация которых идентичны размерам и пространственной конфигурации молекулы (иона) целевого элемента. Захват и удержание ионов в этих полостях осуществляются за счет взаимодействия соединения лиганды или макроцикла, встроенного в структуру сорбента, с ионом целевого элемента с взаимодействием по типу «ключа и замка» [117]. Гибридные ИМР для сорбции лития (МО-ИМР – металлооксидные сорбенты в матрице ИМР) представляют собой принципиально новый тип ИМР, сочетающий собственно ИМР (полимерную матрицу) и гранулы неорганических сорбентов (ОЛМ-сорбенты) с эффектом ионного сита, встроенные в нее. Сорбент продемонстрировал высокую скорость сорбции Li из гидротермальных рассолов при 70°C. Достигнутая емкость насыщения по Li составила 16,2 кг Li/т при высокой селективности к Li. Сорбент обладает высокой износостойкостью и термоустойчивостью [118]. Сорбционная технология извлечения лития из различных типов гидроминерального сырья является наиболее перспективной технологией. Она проста в аппаратурном оформлении и отличается минимальной степенью воздействия на окружающую среду. Неорганические сорбенты с эффектами ионного сита (ЛИС-сорбенты) и сорбенты с эффектом молекулярного распознавания (ИМР) способны селективно извлекать литий из всех видов гидроминерального

сырья. На большинстве проектов DLE, сооружаемых за рубежом, для извлечения лития будут использованы сорбционные технологии. Большая часть литий-селективных сорбентов (например, литийалюминатные сорбенты компаний Dow Chemical Inc. (США) [119], Simbol Inc. (США) [119], Terralithium LLC (США) [120], а также российский сорбент AXIONIT Li-sorb [121]) находятся на стадии разработки и недоступны на рынках. Единственным из них, находящимся в свободной продаже, является сорбент Seplite LI-10A компании Sunresin New Materials Co. Ltd (КНР) [121].

### **1.3.2 Экстракционные методы**

Исследователями компании Solvay разработан фосфорорганический экстрагент CYANEX 936P, обладающий высокой избирательностью к литию. Лабораторные и промышленные испытания подтвердили, что данный реагент демонстрирует эффективность извлечения  $\text{Li}^+$  до 99% из исходных сред при показателе селективности, превышающем 99%. Технические параметры состава и физико-химические свойства CYANEX 936P Solvay раскрывает исключительно на условиях конфиденциальности по индивидуальным запросам заинтересованных сторон [123]. Ключевыми ограничениями жидкостной экстракции лития остаются:

- Утечки реагента с рафинатными потоками;
- Риск возгорания из-за использования горючих органических растворителей;
- Значительные затраты на приобретение и регенерацию экстрагентов.

Несмотря на высокую эффективность, метод планируется к внедрению лишь на одном из 14 международных проектов, что связано с перечисленными технологическими и экономическими сложностями [124].

### **1.3.3 Мембранные методы**

Мембранные технологии (МТ) представляют собой третье направление в рамках процессов DLE, вызывающее научный и промышленный интерес благодаря ряду особенностей: возможность реализации при комнатной температуре, отсутствие потребности в химических реагентах и способность генерировать очищенные литийсодержащие растворы в режиме онлайн. В основе всех МТ лежат физические принципы разделения, исключая химические превращения, что позволяет применять их как для концентрирования  $\text{Li}^+$ , так и для его выделения из разнообразных типов гидроминерального сырья. Однако специфика катиона  $\text{Li}^+$  (малый радиус, высокая подвижность) делает невозможным его селективное извлечение стандартными мембранами, включая наномембраны. Такие системы эффективны лишь для отделения катионов металлов, не относящихся к щелочной группе [125].

Интенсивное развитие мембранных технологий DLE привело к появлению инновационных решений. Среди наиболее перспективных — гиперселективная нанофильтрация с применением гибридных наномембран (LiTAS-технология, совместная разработка Австралии, США и КНР, 2020 г.) и мембранное концентрирование  $\text{Li}^+$  с использованием материалов на базе ионных сверхпроводников, обеспечивающих высокую ионную проводимость. Детальный анализ современных мембранных подходов, включая их сравнительные характеристики и ограничения, представлен в специализированной монографии, опубликованной Всероссийским институтом минерального сырья [2].

#### **1.4 Выводы по разделу 1**

На основании анализа представленной информации были сделаны следующие выводы:

- 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 хлорирующей 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.

## **2 Методы исследований**

### **2.1 Методы исследований вещественного состава технологической пробы руды**

В процессе выполнения работы были использованы различные методы аналитических и инструментальных исследований.

Валовый химический состав проб определен с помощью СП-АЭС, ААС, РФА, ИК-Фурье спектроскопия. Регистрация ИК-спектров выполнена с помощью Фурье –спектрометра Prestige-21 фирмы SHIMADZU в диапазоне 4000-400 см<sup>-1</sup>. Пробоподготовку осуществляли методом таблетирования с бромидом калия. Количество сканов составило 60. Зарегистрированные значения максимумов сопоставляли с положениями полос в ИК-спектрах известных веществ [151,157,158,159].

Рентгенофазовый анализ проб проводили на дифрактометре «D2 Phaser» фирмы Bruker с использованием фильтрованного медного излучения. Вращение пробы проводилось с частотой 30 оборотов в минуту. Съемка проводилась в диапазоне углов от 10 до 100°. Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных JCPDS-PDF2. Обработку данных рентгеновской дифракции осуществляли с помощью универсальной программы DIFFRAC.EVA.

Ситовой анализ пробы, массой 1 кг, проводили вручную (размер ячеек 1,0; 0,5; 0,25; 0,10; 0,071; 0,045 мм).

Исследование гранулометрического состава класса -0,040 мм проводили методом лазерной дифракции с помощью анализатора Beckman Coulter LS 13320.

Изготовление прозрачно-полированных шлифов производилось на станках компании «Геотул». Образцы распиливались на отрезном станке ГТ-1.2, из них выпиливались заготовки размером в среднем 25x35 мм. После подготовки поверхности на шлифовальном порошке SiC M10 заготовка приклеивалась на предметное стекло эпоксидной смолой L с отвердителем GL2. После полимеризации смолы заготовка отрезалась от стекла на толщине 300 мкм. Доводка толщины шлифа до 30 микрон проводилась последовательно на алмазной планшайбе станка ГТ-1.2 и на шлифпорошках карбида кремния M10 и M5. Полировка осуществлялась на шлифовально-полировальном станке ГТ-2.1 с помощью алмазной пасты 1/0 мкм на полировальном диске из синтетического шелка, что обеспечивает минимальный рельеф шлифа и качественную полировку мелких мягких минеральных фаз. После промывки шлифы высушивались и протирались спиртом. Маркировка прозрачно-полированных и композитных шлифов производилась алмазным бором.

Исследование шлифов методами оптической и электронной микроскопии. Изучение образцов в проходящем и отраженном свете выполнялось с использованием поляризационного микроскопа AxioScope 5 (Carl Zeiss) с возможностью изменения увеличения от 50 до 500. Аппарат комплектовался цифровой камерой AxioCam 305 color, оснащенной 5-

мегапиксельной матрицей, широким динамическим диапазоном для работы в условиях вариативной освещенности и системой терморегуляции на элементах Пельтье, минимизирующей цифровые шумы при длительной экспозиции.

Для корреляции данных оптической и электронной микроскопии выполнялась серийная съемка участков шлифов в отраженном свете при 10-кратном увеличении с последующей интеграцией отдельных кадров в панорамные изображения посредством программного обеспечения PTGui.

Детальный анализ прозрачно-полированных и композитных шлифов проводился на сканирующем электронном микроскопе Vega3 (Tescan, Чехия) с интегрированным энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments (Великобритания). ЭДС-анализ обеспечивал определение элементного состава в локальных точках диаметром 1-8 мкм (зависит от средней атомной массы минерала) для элементов от Be до U с минимальным определяемым уровнем концентрации 0,1 мас.%.

Помимо химического анализа, на СЭМ получали микрофотографии в режиме отраженных электронов, где вариации среднего атомного веса минералов визуализировались как контраст градаций серого. Эти изображения совместно с оптическими микрофотографиями использовались в оптико-геометрическом анализаторе «Минерал С7» (ООО «СИАМС», Екатеринбург) для идентификации минеральных фаз.

Работа с анализатором «Минерал С7» включала: захват цифровых изображений шлифов; обучение алгоритмов распознавания на основе оптических и электронно-микроскопических данных; автоматизированную классификацию минералов с расчетом гранулометрических и минералого-технологических показателей.

По функциональным возможностям система аналогична методу MLA (Mineral Liberation Analysis), но ограничена отсутствием функционала для прямого химического анализа и точной диагностики низкоотражающих минералов.

Ключевое преимущество методики на основе отраженных электронов — четкая дифференциация эпоксидной смолы (практически черный тон) от силикатных минералов, что позволяет проводить абсолютный минералогический подсчет. В оптическом режиме из-за схожей отражательной способности смолы и нерудных фаз анализ возможен только в относительных процентах, исключаящих смолу из баланса.

## **2.2 Аналитическое обеспечение. Радиационное обследование**

Аналитическое обеспечение исследований производили две лаборатории. Аналитическая служба АО «Гиредмет», которая аккредитована в качестве испытательного аналитико-сертификационного центра (ИАСЦ), компетентного в области количественного химического

анализа высокочистых неорганических веществ и их соединений (сплавов) на основе редких, цветных, благородных металлов, вторичного металлосодержащего сырья на содержание цветных и сопутствующих компонентов, изотопного анализа веществ, в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025-2019. Аккредитация подтверждена в 1997, в 2002, в 2006 годах, в 2011 году ИАСЦ получил международную аккредитацию и в 2016 ее подтвердил. Аттестат аккредитации № ААС.А.00108 (Приложение Г).

Химико-аналитическая лаборатория (ХАЛ) АО «ВНИПИПромтехнологии», которая аккредитована в качестве аналитической лаборатории в соответствии с требованиями ГОСТ ISO/IEC 17925-2019 и СДА – 15-2009. Свидетельство об аккредитации № ИЛ/АЛ-0106 (Приложение Д)

Определение химического состава пробы проводилось рентгенофлуоресцентным, рентгенофазовым и атомно-эмиссионным анализом с индуктивно связанной плазмой. Результаты анализа подтверждают паспортные данные пробы по основным ценным компонентам (таблица 2.1).

Таблица 2.1 — Элементный состав исходной пробы

Проба/Элемент, %	Li	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	Cs	Rb	Si	U	C
Исходная руда	0,25	1,4	0,36	10,6	2,66	1,42	2,00	0,01	0,03	35,00	0,02	2,25

Радиационное обследование представительной исходной пробы проводилось Испытательной лабораторией радиационного контроля АО «ВНИИХТ» (свидетельство ГК «Росатом» № 95.0517-2021, действительно до 29.04.2026 г.).

Согласно протоколу радиационных измерений (Приложение Е), в соответствии с СанПиН 2.6.1-2800-10, представительная проба с эффективной радиационной активностью 284 Бк/кг представляет минеральное сырье первого класса радиационной опасности и обращение с ним в производственных условиях осуществляется без ограничений по радиационному фактору.

## 2.3 Выводы к разделу 2

Для решения поставленных задач был применен комплекс взаимодополняющих современных физико-химических, минералогических и аналитических методов. Их выбор обусловлен необходимостью всестороннего изучения сложного вещественного состава высококарбонатных литийсодержащих слюдястых руд Шавазсайского месторождения, установления структурно-текстурных особенностей, определяющих технологические свойства, и получения достоверных данных на всех этапах разработки технологии переработки.

Комплекс методов изучения вещественного состава и структуры руды. Для определения валового химического состава проб использовались методы атомно-эмиссионной

спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИП) и атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), обеспечивающие высокую точность и низкие пределы обнаружения элементов. Рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре Bruker «D2 Phaser» позволил идентифицировать кристаллические фазы, присутствующие в руде, и подтвердить результаты минералогических исследований. Инфракрасная Фурье-спектрометрия (ИК-Фурье) на спектрометре SHIMADZU Prestige-21 использовалась для уточнения состава и характера химических связей в минералах, особенно в силикатных фазах.

Гранулометрический анализ выполнялся двумя методами: ситовым (для класса +0.040 мм) и лазерной дифракции на анализаторе Beckman Coulter LS 13320 (для класса -0.040 мм). Такой комбинированный подход обеспечил представительное определение дисперсности исходной руды и промежуточных продуктов, что критически важно для оптимизации стадии измельчения.

Всестороннее минералого-технологическое исследование. Для детального изучения минерального состава, морфологии и взаимного расположения фаз был реализован многоступенчатый методический подход. Изготовление прозрачно-полированных и композитных шлифов осуществлялось на специализированном оборудовании компании «Геотул» по стандартизированной методике, гарантирующей высокое качество подготовки образцов для микроскопии.

Исследование начиналось с оптической микроскопии на поляризационном микроскопе Carl Zeiss AxioScope 5, что позволило провести первичную диагностику минералов, оценить текстурные особенности руды и выделить репрезентативные участки для последующего детального анализа. Для получения количественных данных о минеральном составе, раскрываемости и степени срастания литиевой слюды применялся комплекс методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и автоматизированного минералогического анализа.

Исследования на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Oxford Instruments позволили получить изображения высокого разрешения в режиме отраженных электронов, контраст которых четко отражает вариации среднего атомного номера минералов, провести локальный элементный микронзонный анализ (минимальный диаметр зоны ~1-8 мкм) для точной диагностики минеральных фаз, включая новую литийсодержащую слюду (Mg-полилитионит), и установления химических вариаций в них, получить цифровые изображения, пригодные для автоматизированной обработки.

Ключевым инструментом количественной минералогии стал оптико-геометрический анализатор «Минерал С7». На основе интеграции данных оптической микроскопии и СЭМ

(режим отраженных электронов) программный комплекс обеспечил автоматизированную идентификацию минералов, построение минералогических карт шлифов и расчет технологически важных параметров: минерального состава, гранулометрии, степени раскрытия и форм нахождения полезного компонента. Применение этого метода, аналогичного по возможностям международной системе MLA (Mineral Liberation Analysis), позволило объективно и статистически достоверно доказать преобладание тонковкрапленных сростков литиевой слюды с алюмосиликатной матрицей, что стало фундаментальным обоснованием вывода о небогатимости руды традиционными методами.

Все химико-аналитические исследования обеспечивались аккредитованными аналитическими службами ведущих отраслевых институтов: АО «Гиредмет» (аттестат № ААС.А.00108) и АО «ВНИПИпромтехнологии» (свидетельство № ИЛ/АЛ-0106). Аккредитация лабораторий в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 гарантирует соответствие применяемых методик, средств измерений и процедур обработки результатов современным международным стандартам, обеспечивая точность, воспроизводимость и прослеживаемость полученных данных. Контрольные анализы, выполненные в двух независимых лабораториях, подтвердили сходимость результатов.

Проведенное Испытательной лабораторией радиационного контроля АО «ВНИИХТ» обследование представительной пробы установило, что эффективная удельная активность естественных радионуклидов в руде составляет 284 Бк/кг. Данный результат относит сырье Шавазсайского месторождения к первому (наименьшему) классу радиационной опасности по классификации СанПиН 2.6.1-2800-10, что означает отсутствие радиационных ограничений для его добычи, транспортировки и переработки, что является важным фактором для оценки экологической и экономической целесообразности освоения месторождения.

Таким образом, примененный комплекс методов является полным, современным и релевантным поставленным научно-исследовательским задачам. Использование взаимодополняющих инструментальных методик, поддержанное работой аккредитованных лабораторий, обеспечило глубину, объективность и высокую достоверность полученных экспериментальных данных. Это создало прочную аналитическую основу для проведения минералого-технологической оценки руды, последующих технологических экспериментов по ее переработке и обоснования конечных выводов диссертационной работы.

### 3 Изучение вещественного состава технологической пробы руды

Проба по геологическим и горно-эксплуатационным параметрам является представительной для руд участков и месторождения в целом. Данные о средних содержаниях лития, а также попутных компонентов — рубидия и цезия в рядовых пробах по скважинам, по участкам ( $\text{Li}_2\text{O} = 0,56\%$ ) и в целом технологической пробе по результатам анализов 4-Acid Digestion ICP- AES/ ICP - MS.

Рудный материал представлен углеродисто-кремнисто-карбонатными и углеродисто-кремнистыми алевролитами с повышенными концентрациями лития в виде литиевых слюд изоморфного ряда полиитонит — тайниолит. Попутными компонентами руд являются рубидий и цезий.

В составе пробы в разновидностях рудных пород в незначительном количестве содержится вкрапленность пирита размером до 2 мм, а также прожилки и гнезда кальцита. Отмечается также присутствие флюорита в виде рассеянной вкрапленности величиной до 2-3 мм, или мелких гнезд в кальцитовых прожилках.

#### 3.1 Краткая характеристика месторождения руды

Литиевое месторождение «Шавазсай» расположено в 80 км к северо-востоку от г. Ташкент. Месторождение является промышленно-генетическим, стратиформным типом в вулканогенно-осадочных породах, не имеет аналогов в мире.

Редкощелочное литиевое с рубидием и цезием оруденение Шавазсайского месторождения локализовано преимущественно в горизонтах, представленных в различной степени слюдизированными и гидрослюдизированными тонкослоистыми вулканогенно-осадочными породами, состоящими из чередующихся существенно осадочных, с промышленно-интересными содержаниями редких щелочей, черных углисто-глинисто-кремнисто-карбонатно-слудистых алевролитов с прослоями более светлых и более бедных редкими щелочами туфогенно-осадочных пород. В целом, их можно охарактеризовать как редкощелочные углисто-глинистые сланцы. Это типичные отложения кальдерных палеоозер. Обломочный материал имеет существенно пирокластическую (тефроидную) природу. Наряду с кислой пирокластической наблюдаются редкие обломки кремнистых, карбонатных пород, углисто-карбонатных алевролитов, вулканитов основного состава с микролитовой структурой.

Литий, рубидий и цезий в этих породах связаны со слудистыми и глинистыми минералами типа фенгита, гидрослюда-монтмориллонита, полилитонита, тайниолита и др. Руды Шавазсайского месторождения имеют сложный минеральный состав, что обусловлено наличием различных разновидностей пород с переменным соотношением

вулканокластического осадочного материала и продуктов их преобразования, а также наложением многостадийных гидротермально-метасоматических процессов.

Геологическое строение месторождения сложное, блоковое, что обусловлено значительным развитием разрывных нарушений, оперяющих крупные разломы. Формирование литиеносных пирокластическо-осадочных отложений происходило в озерной котловине - кальдере проседания, образовавшейся в результате интенсивных трещинно-ареальных извержений корового кислого пирокластического, реже лавового материала.

Выделяются три основные разновидности руд: туфогенно-углисто- кремнисто-карбонатно-слюдистый, туфогенно-кремнисто-карбонатно- слюдистый и туфогенно-железисто-карбонатно-слюдистый. Более 90% объема руд приходится на туфогенно-углисто- кремнисто-карбонатно-слюдистый тип, остальные разновидности руд перемежаются в разрезе с углистыми разновидностями руд.

Главными породообразующими компонентами углистой разновидности руд являются обломочный, хемогенно карбонатный и кремнистый материал, углеродистое вещество, а также слюдистые минералы - собственно концентраторы лития и других редкощелочных элементов (рубидия, цезия).

Карбонаты присутствуют во всех типах руд в количестве от нескольких процентов до 50-60%, в среднем 30-35%. Представлены преимущественно кальцитом, в меньшей мере – доломитом. Имеют первично осадочную природу. Содержание углеродистого вещества его колеблется от нескольких процентов до 4-5%, равномерно пигментирует породы или концентрируется вдоль их слоистости.

Слюдистые минералы, с которыми связана основная масса лития, рубидия и цезия, представлены литийсодержащими смешанно-слоистыми слюдами, фенгитом, а также собственно литиевыми слюдами-полилитионитом, тайниолитом. Фенгит встречается преимущественно в карбонатно-кремнистых алевролитах, образуя мелкие скопления в перекристаллизованном цементе. Содержание оксида лития в смешанно-слоистых слюдах от 0,7 до 1,3%.

Формирование литийсодержащих смешанно-слоистых слюд, фенгита связано главным образом с ранними стадиями рудообразования. С более поздней гидротермально-метасоматической стадией связано формирование полилитионита - основного концентратора лития. Полилитионит неравномерно развит в породах в виде тонкочешуйчатых масс с низким агрегатным двупреломлением (0,009-0,018), замещающая обломки пород с образованием по ним псевдоморфоз. Отдельные скопления слюд имеют различную оптическую ориентировку. Слюдистые чешуйки часто изогнуты, располагаются хаотически с признаками реликтовой витрокластической структуры.

Наиболее поздним литиевым слюдистым минералом является, собственно, тайниолит. Он приурочен к гнездовидным образованиям (жеода) неправильной формы, размером 1-2 мкм, в карбонатах, в меньшей степени в кварце, барите, флюорите. Тайниолит развит преимущественно в центральной части этих гнездовидных образований в виде бесцветных или с желтоватым оттенком мелкочешуйчатых розетковидных радиально-лучистых агрегатов, приуроченных к интерстициям кристаллов кальцита. Кроме гнездовидных скоплений, тайниолитовая слюдка в ассоциации с кальцитом, флюоритом развита, также, по тонким секущим трещинам в различных типах пород. Содержание оксида лития в тайниолите 2,5-2,8%. По сравнению с полилитионитом тайниолит содержит в более высоких количествах титан (0,1-0,15%), цирконий (до 0,3%), ниобий (0,01%). Из других компонентов (минералов) в рудах постоянно присутствует флюорит и сульфиды железа (пирит, марказит). Содержание флюорита в рудах составляет 1,5-3,0%.

Химический состав руд невыдержанный, что связано с их петрографической неоднородностью. Такая неоднородность преимущественно проявляется по разрезу литиеносной толщи из-за переслаивания различных типов пород. При валовой выемке руд можно ожидать усреднение их состава и относительно меньшую вариацию основных химических компонентов.

В туфогенно-углисто-кремнисто-карбонатно-слюдистых рудах содержание кремнезема находится в основном на уровне 50-53%, глинозема — 7-8%, суммы оксидов железа — 2,5-3,0%, щелочей — 5-6% с преобладанием калия, оксида магния 3,5-4,0%, кальция — 12,0-13,0%. Характерно высокое значение, потери при прокаливании, обусловленное не только наличием летучих компонентов (углекислый газ и др.), но и углеродистого вещества. По данным анализов, руды содержат также в среднем около 1,3-1,6% фтора.

### **3.2 Химический анализ технологической пробы руды**

Содержание оксида лития в основных рудах месторождения колеблется в пределах 0,1-0,8%, в среднем 0,50-0,55%. Слюдистая разновидность богатых (2,5-6% окиси лития) руд имеет ограниченное распространение (1-2%) и развивается в виде маломощных (1-5 см) рудных жил. Попутные щелочные элементы, рубидий и цезий, не образуют собственных минералов, а входят совместно с калием в межслоевое пространство литиевой слюды, являющейся основным концентратом редких металлов и частично фтора. Из элементов-примесей в пробах, по паспортным данным, наибольший интерес представляют литий (0,20-0,30%), рубидий (0,029-0,041%), цезий (0,016-0,041%), а также породообразующие элементы, такие как Са, Mg, К, Na, С [154;155].

Содержания основных и попутных компонентов в исходной пробе и классах ее крупности проводились в ИАСЦ АО «Гиредмет» с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы (ИСП-АЭС) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Результаты исследований представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 — Химический состав исходной технологической пробы

Компоненты	Содержание, %		Элементы - примеси **	Содержание, %
	в Li рудах м-ния [154]	Технологическая проба		
SiO <sub>2</sub>	46,0 – 61,7	51,4	Mo	0,07
Li <sub>2</sub> O*	0,31- 0,80	0,56	V	0,01
Rb <sub>2</sub> O	0,02 – 0,13	0,05	Sr	0,5
Cs <sub>2</sub> O*	0,010-0,040	0,015	Zn	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,54 – 13,5	3,59	W	0,0012
Fe общ.	0,35 – 1,47	2,2		
MgO	1,6 – 4,6	4,64		
CaO	1,57- 18,76	18,2		
K <sub>2</sub> O	2,27- 10,60	3,01		
Na <sub>2</sub> O	0,14 – 1,59	0,94		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01-0,05	-		
Собщ.**	0,04-0,20	0,61		
С**	0,67-16,86	4,5		
ППП	-	9,0		

\* данные ААС («ВНИИПромтехнологии»)

\*\* данные РФА, ИАСЦ («Гиредмет»)

В качестве контрольных по литию и цезию использовались результаты анализов, выполненные атомно-абсорбционным методом. Отмечено, что контрольные анализы по литию ближе согласуются с паспортными данными технологической пробы (0,24% по Li), хотя на характер распределения лития по классам это не влияет, в связи с незначительными вариациями его содержания по различным классам и методам анализа.

### 3.3 Гранулометрический анализ технологической пробы руды

Для гранулометрических исследований исходной руды технологической пробы было отквартовано 3 кг рудного материала, дробленного до крупности – 1,0 мм. Ситовой анализ двух проб (№ 5/1 и 5/2), весом около 1,0 кг, проводили с помощью набора сит (размер ячеек 1,0; 0,5; 0,25; 0,10; 0,071; 0,045 мм). Обработка проб проводилась за несколько циклов с равномерной подачей исходного материала на сита.

Анализ гранулометрического состава технологической пробы руды (таблица 2.3) показал, что максимальный выход (37,4%) приходится на класс -1,0+0,5 мм, также значителен выход класса -0,5+0,25 мм (22,1%). Выход класса флотационной крупности (суммарного класса -0,071+0 мм) составляет 21,9%. В классах крупности определялось содержание основных и попутных элементов.

Характер содержания лития свидетельствует о практически равномерном распределении по всем классам крупности, демонстрируя незначительное повышение содержаний в мелких классах (менее 0,25 мм).

Характер графика содержания кальция – с тенденцией к увеличению в более тонких классах крупности. Максимальное содержание (13,0%) зафиксировано в классе -0,071+0,045 мм. Минимальное содержание кальция (9,2%) отмечено в классе -0,5+0,25 мм.

Таким образом, материал проб был поделен на 6 классов крупности с близкими показателями выходов по классам (таблица 2.3 и 2.4). В пробах преобладает материал классов более 0,1 мм с выходом 78,1 и 79,5%, доля тонких классов (-0,10 мм) составляет 21,9% и 20,5% соответственно.

Таблица 2.3 — Ситовой анализ пробы

Классы, мм	Выход классов	
	г	%
-1+ 0,5	381,4	37,4
- 0,5 + 0,25	224,6	22,1
- 0,25 + 0,10	190,0	18,6
- 0,10 + 0,071	75,0	7,4
- 0,071 + 0,045	92,6	9,1
- 0,045 + 0	55,9	5,4
ИТОГО	1019,5	100,0

Исследование гранулометрического состава порошка (класс -0,050 мм) проводили методом лазерной дифракции с помощью анализатора Beckman Coulter LS 13320. Установлено, что частицы минералов имеют размеры от 0,04 мкм до 53 мкм. Распределение частиц минералов носит одномодальный характер с пиковым значением 32 мкм. Средний размер частиц минералов (50%) равен 10,3 мкм.

Объемная доля материала по фракциям:

- от 0,04 мкм до 1 мкм - 13% от всех имеющихся в материале частиц минералов;
- от 1 мкм до 10 мкм - 37%;
- от 10 мкм до 40 мкм - 46%;
- более 40 мкм - 4%.

Количественные данные о распределении частиц минералов по размерам приведены в виде гистограмм для тонких классов пробы на рисунке 2.1.

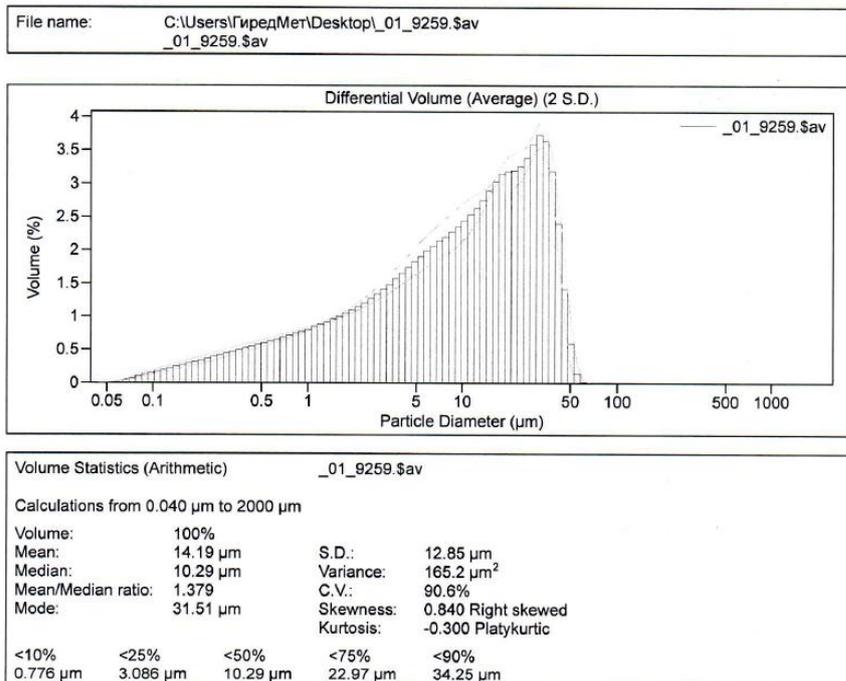


Рисунок 2.1 — Седиментационный анализ (гистограмма пробы № 5/1)

Результаты исследований и протоколы аналитических испытаний проб приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 — Содержание основных и попутных элементов по классам крупности

Классы крупности, мм	Массовая доля, %						
	C	Li*	K	Ca	Na	Mg	Rb/ Cs*
-1+0,5	4,3	0,19	2,6	11,2	0,50	3,0	0,07 /0,008
-0,5+0,25	4,4	0,22	2,1	9,2	0,53	2,7	0,06/0,008
-0,25+0,10	4,7	0,24	2,6	11,5	0,50	3,7	0,03/0,007
-0,10+0,071	4,8	0,24	2,3	12,0	0,51	3,6	0,05/0,009
-0,071+0,045	4,2	0,24	2,4	13,0	0,52	3,5	0,05/0,008
-0,045+0	5,3	0,24	2,3	12,7	0,53	3,6	0,01/0,009
Исх. проба	4,5	0,22	2,5	13,0	0,70	2,8	0,05/0,010

Как видно из таблицы 2.5 содержание полезных компонентов (Li, Rb и Cs) по классам относительно равномерное с незначительным повышением по литию в тонком (-0,10 мм) и шламовом (-0,045 мм) классах, а по рубидию отмечено снижение содержаний в шламовом классе с 0,05 до 0,01%. Основные породообразующие элементы (C, K, Na, Ca, Mg) также имеют относительно равномерное распределение содержаний по классам крупности. Ниже, в таблице 2.6 приведен характер распределения полезных и рудообразующих элементов по классам крупности пробы с расчетом баланса распределения данных элементов в общем объеме пробы.

Таблица 2.6 — Ситовой анализ исходной пробы и характер распределения элементов по классам крупности

Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание элементов (%)						Распределение по классам крупности (%)					
		Li*	Rb**	Cs*	K**	Ca**	Mg**	Li	Rb	Cs	K	Ca	Mg
-1+0,25	59,3	0,28	0,043	0,009	2,4	12,1	2,4	57,8	56,7	58,2	59,0	59,5	56,4
-0,25+0,1	20,2	0,32	0,05	0,009	2,6	10,8	2,6	22,5	22,4	19,8	21,8	18,1	20,8
-0,1+0,05	4,4	0,29	0,05	0,009	2,0	12,1	2,5	4,5	4,9	4,4	3,7	4,4	4,4
-0,05+0,04	4,3	0,28	0,03	0,008	2,4	11,1	2,6	4,2	2,9	3,3	4,3	4,0	4,4
-0,04+0	11,8	0,27	0,05	0,011	2,3	14,3	3,0	11,0	13,1	14,3	11,2	14,0	14,0
Итого	100,0	0,26	0,04	0,010	2,5	13,0	2,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

\* - ХАЛ («ВНИИПромтехнологии»)

\*\* - ИАСЦ

Из таблицы 2.6 видно, что балансовые показатели распределения лития по классам коррелируют с выходами классов крупности, что также указывает на равномерное распределение лития при данной крупности дробления руды. Таким образом, с крупными и средними классами (+0,10 мм общий выход – 78,1%) связано 75,8% всего лития пробы, а с тонкими «флотационными» классами (-0,10 мм выход – 21,9%) связано 24,2% лития. [152, 153]

По цезию характер распределения по классам в точности совпадает с литием, с классами +0,10 мм связано 76,2% цезия, а с классом менее -0,10мм – 23,8% всего цезия в пробе. Это лишний раз подтверждает версию о едином минеральном источнике данных элементов, связанных с литиевыми слюдами, гидрослюдами и глинистыми минералами.

Рубидия с тонкими классами связано 16,3% Rb, а с крупными и средними (+0,10мм) – 83,7% Rb.

### **3.4 Минеральный анализ технологической пробы руды**

Все разновидности литиевых руд месторождения можно отнести к единому технологическому типу – углисто-глинисто-кремнисто-карбонатно-слюдистому, который для краткости называется редкощелочными глинистыми сланцами. Промышленный тип руд – углеродисто-карбонатно-глинистые сланцы.

Из всех минералогических разновидностей литиевых руд можно выделить следующие основные составляющие: глинисто-слюдистую, кремнистую, карбонатную, пирокластическую и еще углистую [150].

Глинисто-слюдистая составляющая является основным носителем редкощелочных элементов в рудах месторождения. Содержание ее в рудах колеблется от 4,5 до 28,4% и отличается разнообразием слюдистых, гидрослюдистых и собственно слюдистых минеральных разновидностей, в которых литийсодержащими минералами являются полилитионит, тайниолит, фенгит, гидрослюды и глинистые минералы - монтмориллонит, нонтронит, бейделит, монотермит. Литий изоморфно входит и в тонкозернистые кварц-полевошпатовые агрегаты [151, 154].

Карбонаты также являются важным компонентом руд. Их содержание колеблется от нескольких процентов до 50%, составляя в среднем около 35%. Представлены в основном, кальцитом и доломитом, реже сидеритом, анкеритом, магнезитом [154].

Общее количество кремнистого вещества в рудах колеблется от 15 до 30%, представлено осадочными перекристаллизованными и метасоматическими разновидностями кварца.

Углистая составляющая представлена в основном углефицированными растительными остатками, в различной степени метаморфизованными. Развивается в форме прожилков. Содержание углистого вещества в руде колеблется от 2,5 до 6,1%.

Поскольку литиевые слюды тонкодисперсные, для их изучения были привлечены тонкие электронно-микроскопические методы исследования, а также рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопия для качественной и количественной оценки минералов в пробах.

ИК-спектры проанализированных проб приведены в Приложении Ж. Спектры проанализированных проб имеют общий характер. В области спектра  $1400-1550\text{см}^{-1}$  (с максимумом при  $1437\text{ см}^{-1}$ ) наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных антисимметричных колебаний карбонатных групп ( $\nu_3$ )  $\text{CO}_3^{2-}$ . Помимо основной полосы валентных колебаний карбонатных групп в спектре пробы проявляются узкие линии при  $876\text{ см}^{-1}(\nu_2)$ , принадлежащие неплоским деформационным колебаниям  $\text{CO}_3^{2-}$  группы. Узкие полосы низкой интенсивности при  $713$  и  $727\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к плоским деформационным колебаниям карбонатных групп ( $\nu_4\text{CO}_3^{2-}$ ). Для целей диагностики индивидуальных карбонатных минералов обычно используют область деформационных колебаний –  $670-730\text{ см}^{-1}(\nu_4)$ . Значения наблюдаемых частот совпадают с данными для кальцита –  $713\text{ см}^{-1}$  и доломита –  $727\text{ см}^{-1}$ . Полосы при  $1098$ , дублет при  $798, 779\text{ см}^{-1}$  и  $695\text{ см}^{-1}$  принадлежат альфа-кварцу. Интенсивное поглощение при  $1012\text{ см}^{-1}$  обусловлено валентными колебаниями групп Si-O. Поглощение в данной области наблюдается в ИК-спектрах альбита и ортоклаза. В дальнейшей области спектра обнаружены полосы при  $648, 580, 420\text{ см}^{-1}$ , характерные для ортоклаза. В коротковолновой области проявляются полосы воды в молекулярной форме ( $3450\text{ см}^{-1}$ ) и валентные колебания гидроксильных групп ( $3620\text{ см}^{-1}$ ). Наличие полос  $1020-1090, 790, 468\text{ см}^{-1}$  характерно для минералов монтмориллонитовой группы. Наличие поглощения при  $1035, 532, 480\text{ см}^{-1}$  характерно для мусковита.

Таким образом, во всех случаях в ИК-спектрах проб проявляются полосы поглощения диоксида кремния, карбонатных минералов – преимущественно кальцита и доломита, ортоклаза, альбита, монтмориллонита, мусковита.

Необходимо учитывать, что с помощью рентгенофазового анализа трудно распознать очень тонкие фракции – глинисто-слюдистые минералогические разновидности, слагающие руду. По данным РФА установлено, что анализируемый образец представляет собой полифазное вещество, состоящее из набора минералов различной кристаллической структуры. На рисунке 2.2 представлена дифрактограмма исходной литиевой руды, а в таблице 2.7 полученные данные при анализе рентгенограммы. Как видно из таблицы 2.7, исходная литиевая руда преимущественно сложена кварцем гексагональной модификации – около 33 %, затем идет кальцит – 28 % и доломит – около 23 % ромбической модификации, а также альбит – 16% с триклинной кристаллической структурой.

В приведенных ниже таблицах 2.7-2.8 содержания идентифицированных минералов были приведены к 100%. Это означает, что не учитывались минералы, которые данными

методами РФА и ИК-спектроскопии не были обнаружены (например, Mg-полилитионит, содержание которого составляет 12,6 мас.%, и другие), в связи с чем количество обнаруженных минералов оказалось несколько завышено.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

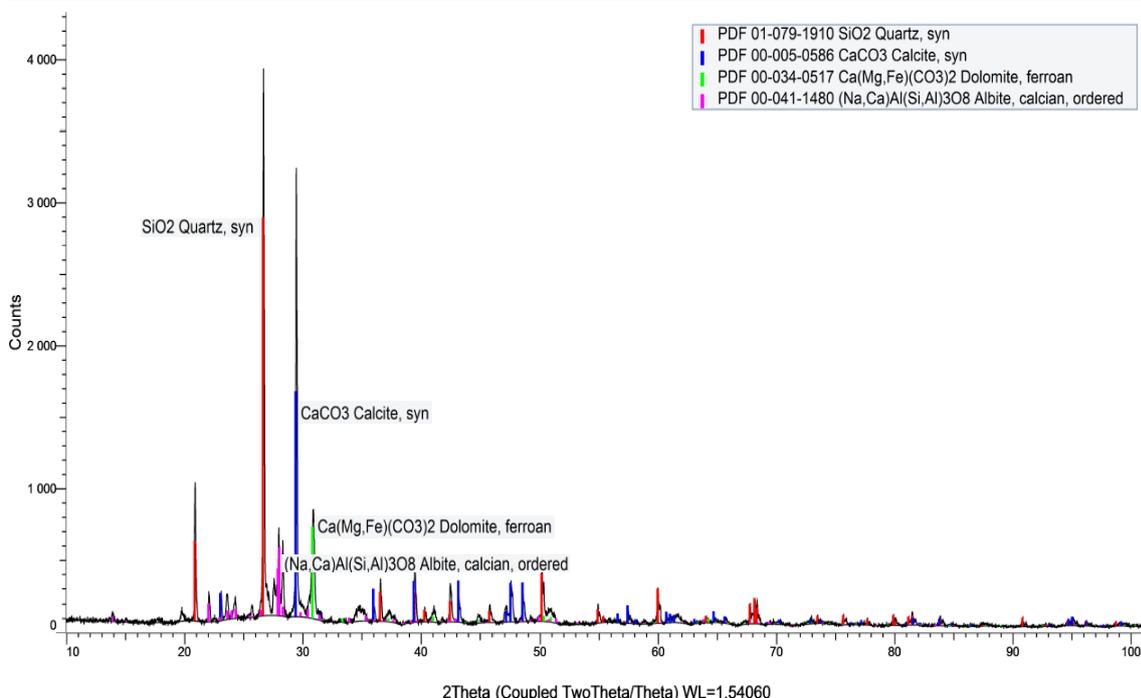


Рисунок 2.2 — Дифрактограмма исходной литиевой руды

Таблица 2.7 — Фазовый состав исходной литиевой руды

Карточка из базы данных	Название минерала	Химическая формула	Кристаллическая структура	Массовые доли, %
PDF 01-079-1910	Кварц	SiO <sub>2</sub>	Hexagonal	32,7
PDF 00-005-0586	Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	Rhombo.H.axes	28,3
PDF 00-034-0517	Железистый доломит	Ca(Mg,Fe)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Rhombo.H.axes	22,9
PDF 00-041-1480	Кальцийсодержащий альбит, упорядоченный	(Na,Ca)Al(Si,Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Triclinic	16,1

При анализе тонкой фракции помимо прочих минералов был обнаружен ортоклаз в количестве 12%. На рисунке 2.3 представлена дифрактограмма тонкой фракции руды, а в таблице 2.8 полученные данные при анализе данной рентгенограммы. Также изменилось процентное соотношение фаз в пробе.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

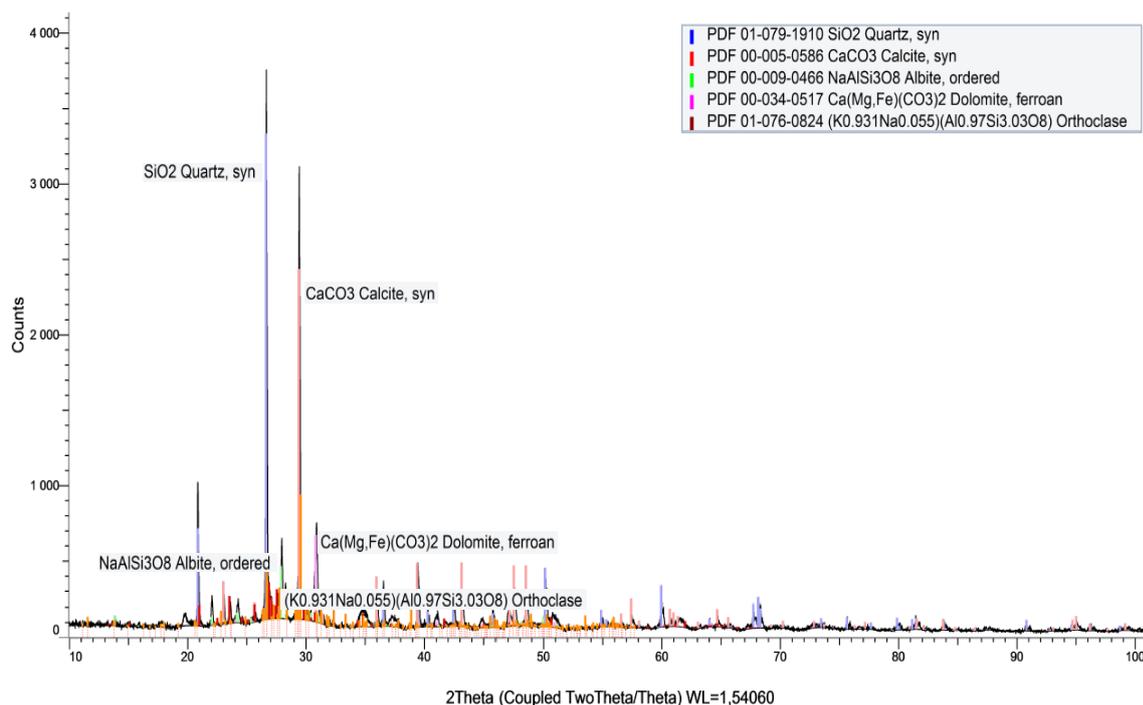


Рисунок 2.3 — Дифрактограмма фазового состава тонкой фракции литиевой руды класса 0,045+0 мм

Таблица 2.8 — Фазовый состав тонкой фракции литиевой руды

Карточка из базы данных	Название минерала	Химическая формула	Кристаллическая структура	Массовые доли, %
PDF 01-079-1910	Кварц	SiO <sub>2</sub>	Hexagonal	31,5
PDF 00-005-0586	Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	Rhombo.H.axes	34,8
PDF 00-009-0466	Альбит, упорядоченный	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Triclinic	4,9
PDF 00-034-0517	Железистый доломит	Ca(Mg,Fe)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Rhombo.H.axes	17,0
PDF 01-076-0824	Ортоклаз	(K <sub>0.931</sub> Na <sub>0.055</sub> )(Al <sub>0.97</sub> Si <sub>3.03</sub> O <sub>8</sub> )	Triclinic	11,8

В таблице 2.9 представлены данные для сравнения содержания минералов, найденных в пробах.

Таблица 2.9 — Сравнение содержания минералов в исходной руде и тонкой фракции

№	Название минерала	Массовые доли, %	
		Исходная проба	Класс крупности -0,045+0 мм
1	Кварц	32,7	31,5
2	Кальцит	28,3	34,8
3	Железистый доломит	22,9	17,0
4	Са-альбит, упорядоченный	16,1	4,9
5	Ортоклаз	—	11,8

Количественный минеральный состав руд изучался с помощью оптико-геометрического анализатора «Минерал С7», позволяющего автоматически распознавать минеральные фазы по яркости и двум параметрам цветности на микрофотографиях в отраженном свете. Кроме того, для обучения программы использовались микрофотографии в отраженных электронах, сделанные на сканирующем электронном микроскопе. Это позволило лучше распознавать минералы с различной средней атомной плотностью, но со сходной отражательной способностью и цветом под оптическим микроскопом.

Единственная пара минералов, которые не удалось различить ни в отраженном свете, ни в отраженных электронах, является кварц и альбит. В связи с этим, они были объединены под названием «силикаты». К ним также был причислен калишпат. Однако в этой позиции количественно преобладает кварц. В связи с объединением нескольких минералов под одним, количественный пересчет минерального состава в химический по основным петрогенным элементам программа корректно выполнить не может. Все сульфиды обрабатывались под наименованием «пирит», поскольку он вместе с марказитом составляет более 95% сульфидов.

Содержание карбонатов оценивалось по микрофотографиям в отраженном свете, сделанным без поляризатора. Такой способ позволил устранить явление сильного двуотражения карбонатов, что не позволяло провести их распознавание по отражательной способности. Распознавание карбонатов по микрофотографиям в отраженных электронах оказалось неэффективным из-за большой вариации по яркости, перекрывающей диапазон яркости алюмосиликатов.

Результаты статистических оценок количественного минерального состава представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 — Количественный минеральный состав технологической пробы, по данным оптико-геометрического анализатора «Минерал С7»

Минерал	Масс. %	Поверхность	
		Раскр. / В сротке с ...	Доля, %
Сульфиды	1,56	Своб.	47,12
		Мг-полилитионит	12,36
		Альбит	32,83
		Анкерит	4,24
		Флюорит	1,09
		Кальцит	2,22
		<i>Неопр. (край изо)</i>	0,15
Мг-полилитионит	12,48	Своб.	37,82
		Пирит	1,24
		Графит	1,45
		Альбит	50,08
		Кальцит	1,33
		Флюорит	1,13
		Анкерит	5,65
		<i>Неопр. (край изо)</i>	1,30
Графит	0,25	Своб.	56,76
		Мг-полилитионит	34,06
		Анкерит	2,35
		Альбит	3,85
		Флюорит	1,97
		<i>Неопр. (край изо)</i>	1,02
Флюорит	0,62	Своб.	57,77
		Мг-полилитионит	23,91
		Пирит	2,30
		Анкерит	2,18
		Графит	1,78
		Альбит	9,87
		Кальцит	0,38

Продолжение таблицы 2.10

		<i>Неопр. (край изо)</i>	1,81
Кальцит	9,63	Своб.	72,13
		Анкерит	10,89
		Mg-полилитионит	2,87
		Альбит	8,78
		Пирит	0,48
		Флюорит	0,04
		<i>Неопр. (край изо)</i>	4,81
Анкерит	24,78	Своб.	66,16
		Кальцит	5,74
		Альбит	17,64
		Пирит	0,48
		Mg-полилитионит	6,42
		Графит	0,11
		Флюорит	0,12
		<i>Неопр. (край изо)</i>	3,33
Силикаты	50,68	Своб.	68,37
		Пирит	1,28
		Mg-полилитионит	19,46
		Анкерит	6,04
		Кальцит	1,59
		Графит	0,06
		Флюорит	0,18
		<i>Неопр. (край изо)</i>	3,02

По результатам химического анализа рудного материала технологической пробы и исследованиям руды методами ИК-спектроскопии, рентгенофазовым и электронно-микроскопическим анализами, а также количественного минералогического анализа с помощью оптико-геометрического анализатора «Минерал С7», был рассчитан средний минеральный состав пробы (таблица 2.11). Эти значения несколько отличаются от данных, приведенных в таблицах 2.7-2.9 в связи с тем, что в указанных таблицах приведены нормированные на 100% содержания только тех минералов, которые определялись методами РФА, а таблица 2.11 характеризует полный минеральный состав руды.

Таблица 2.11 — Средний 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

Минеральный состав руд изучался в прозрачно-полированных шлифах, а также композитных полированных шлифах с помощью оптической микроскопии проходящего и отраженного света. После этого, шлифы изучались в отраженных электронах на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega3 (Tescan).

Химический состав минералов изучался с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДС) на СЭМ. Всего было сделано 533 локальных анализа минеральных фаз.

Главным промышленно ценным компонентом руд месторождения Шавазсай является литиевая слюда, поэтому ей было уделено основное внимание в минералогических исследованиях. Было сделано 129 локальных анализов слюды; диапазон вариации содержаний элементов и их средние значения показаны в таблице 2.12.

Таблица 2.12 — Содержания элементов в литиевой слюде месторождения Шавазсай по данным энергодисперсионного анализа 129 фаз (в мас.%)

Содержания	Li*	O	F	K	Al	Si	Mg	Fe	Na	Ca	Ti
Среднее	3,0	42,6	7,7	7,1	6,2	28,9	5,9	0,9	0,3	0,2	0,2
Минимальное	1,3	36,3	2,5	4,2	2,8	22,6	1,9	0,00	0,00	0,00	0,00
Максимальное	3,8	49,7	10,3	10,6	11,1	38,0	10,3	2,8	4,1	3,6	9,0

\* Содержания лития определены расчетным путем

Для определения минерального вида литиевой слюды ее состав был сопоставлен с составом основных литиевых слюд и некоторых не литиевых. Эти данные приведены в таблице 2.13.

Таблица 2.13 — Химический состав литиевых и некоторых не литиевых слюд, в мас. %

Минерал	Li	O	F	K	Al	Si	Mg	Fe	Mn
Мусковит	-	46,1	2,4	9,8	20,3	21,1	-	-	-
Сидерофиллит	-	34,7	5,9	8,1	16,7	11,6	-	23,0	-
Al-селадонит	-	47,5	-	9,7	6,7	27,8	4,5	3,5	-
Масутомилит	3,1	41,9	7,1	9,8	12,8	21,0	-	-	4,1
Полилитионит	3,6	43,2	7,3	10,0	6,9	28,9	-	-	-
Тайниолит	1,7	39,5	9,4	9,7	-	27,7	12,0	-	-
Трилитионит	2,6	40,1	9,5	9,8	16,9	21,1	-	-	-
Лепидолит	4,1	43,8	7,4	10,2	10,6	23,8	-	-	-
Li-слюда Шавазсая	3,0	42,6	7,7	7,1	6,2	28,9	5,9	0,9	-

Как видно из таблиц 2.12 и 2.13 состав слюды в рудах месторождения Шавазсая не соответствует полностью ни одной из известных слюд. Наиболее близко он коррелирует с полилитионитом и алюмоселадонитом. От первой его отличает присутствие Mg (5,9%) и Fe (0,9%), а от второй – наличие Li и F. Однако по одному из главных параметров алюмосиликатного каркаса слюды – отношению Al/Si, только эти слюды обнаруживают хорошее сходство со слюдой Шавазсая.

Согласно современной номенклатуре слюд [162], литийсодержащие слюды разделяются на две серии: сидерофиллит – полилитионит и мусковит – полилитионит (рисунок 2.4).

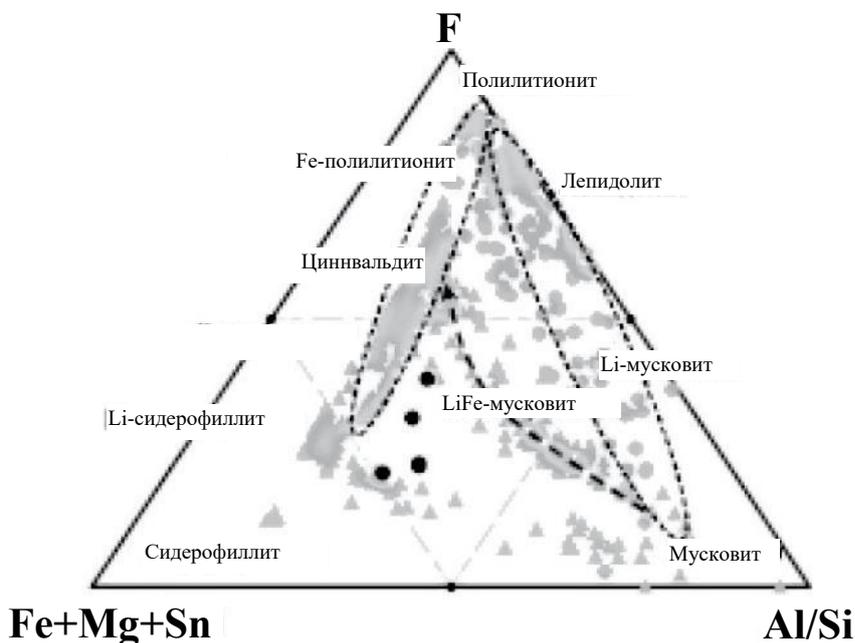


Рисунок 2.4 — Тройная диаграмма состава литийсодержащих слюд Полярного Урала

Для сопоставления состава слюды месторождения Шавазсая по данным параметрам, была построена треугольная диаграмма в этих же координатах (рисунок 2.5).

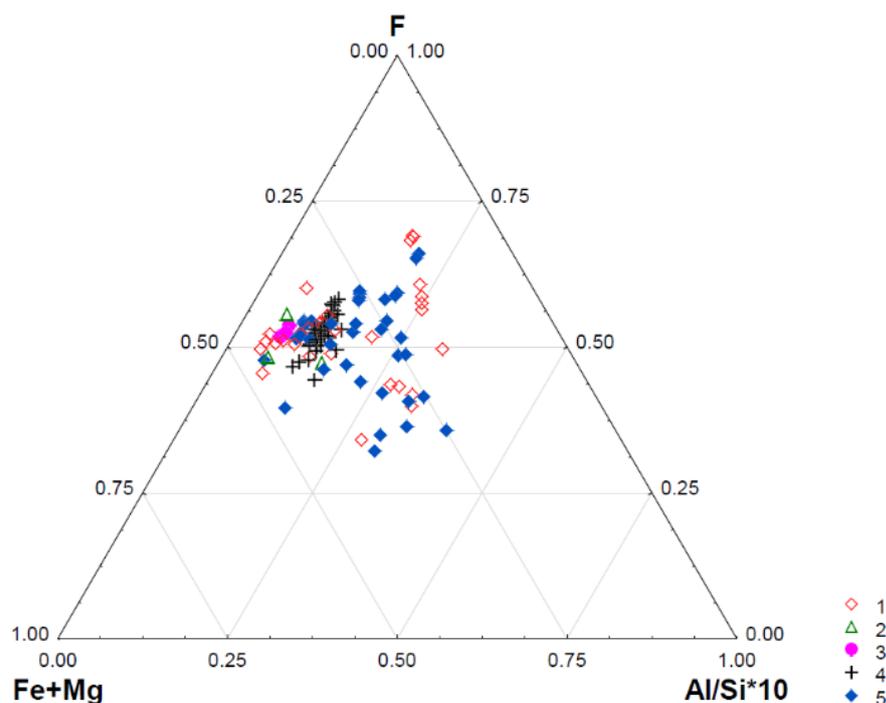


Рисунок 2.5 — Треугольная диаграмма состава литийсодержащих слюд месторождения Шавазсай. 1 – шлиф Sh#1-2, 2 – Sh-18, 3 – Sh-18bis, 4 – Sh-4b, 5 – Sh-5

Как заметно из диаграммы, фигуративные точки состава в целом равномерно распределены в пределах изометричной области и не образуют разобщенных групп. Можно лишь отметить повышенную сосредоточенность точек в левой части области, соответствующей пониженному параметру глиноземистости слюд ( $Al/Si$ ). Поскольку за исключением шлифа Sh-4b, точки состава слюды в каждом шлифе занимают широкую область, то можно сделать вывод, что состав слюды не зависит от влияния вмещающих пород.

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что литийсодержащая слюда месторождения Шавазсай представлена одной разновидностью с переменным составом основных катионов и фтора. По составу она соответствует Mg-полилитиониту, или Li-F-содержащему алюмоселадониту.

Кроме литийсодержащей слюды, в образцах технологической пробы в одном шлифе в одном локальном участке по данным энергодисперсионного анализа был обнаружен глинистый минерал, соответствующий по составу монтмориллониту. Других слюдистых и глинистых минералов не выявлено.

Вторым после кварца по распространенности на месторождении является карбонат. Для определения его состава было сделано 157 энергодисперсионных анализов. Результаты исследований представлены в виде гистограмм на рисунке 2.6.

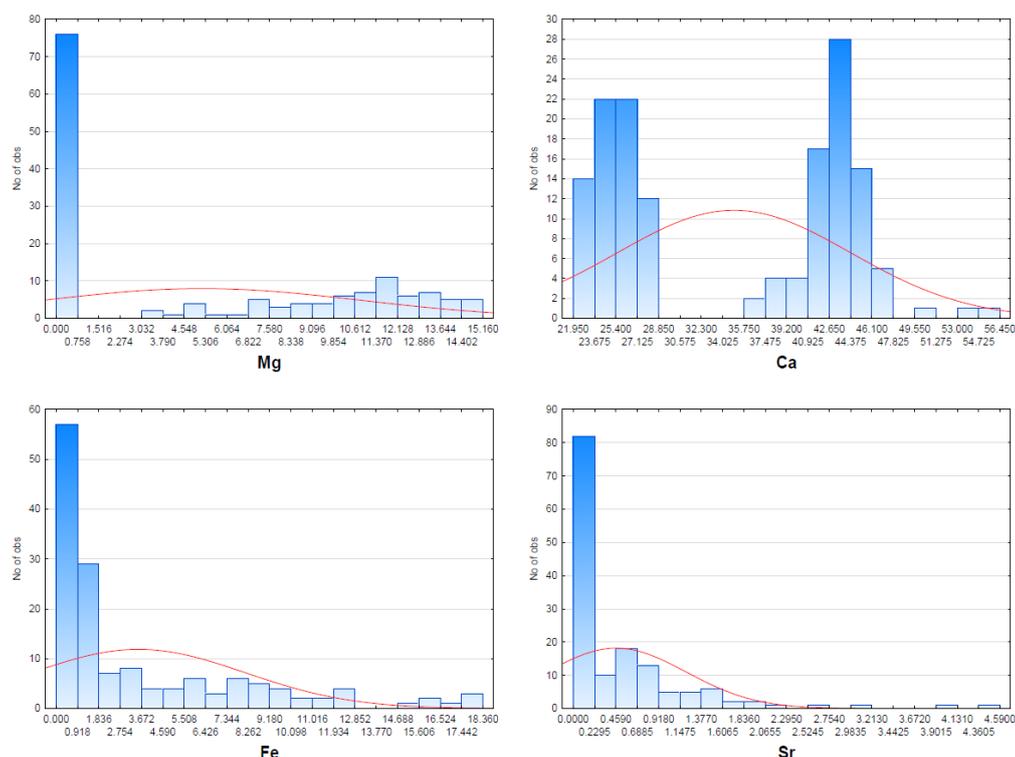


Рисунок 2.6 — Гистограммы распределения Ca, Mg, Fe и Sr в карбонатах, по данным энергодисперсионного анализа (в мас.%)

Как видно на диаграммах, по содержанию кальция карбонаты четко разделяются на две группы: кальцит с высоким содержанием кальция (более 35 мас.%), и магнезиально-железистый карбонат (анкерит) с содержанием кальция от 25 до 29 мас.%. В связи с этим, основные статистические параметры распределения содержаний элементов были рассчитаны отдельно для кальцита и для магнезиально-железистого карбоната (таблица 2.14 и 2.15).

Таблица 2.14 — Состав кальцита по данным энергодисперсионного анализа (в мас.%)

Кальцит	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr
Среднее	54,70	0,18	0,05	0,27	43,43	0,20	0,46	0,60
Минимум	39,85	0,00	0,00	0,00	36,12	0,00	0,00	0,00
Максимум	59,44	3,37	1,01	2,82	56,45	2,61	2,21	4,59

Таблица 2.15 — Состав анкерита по данным энергодисперсионного анализа (в мас.%)

Анкерит	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr
Среднее	55,22	10,70	0,13	0,57	25,36	0,63	6,93	0,30
Минимум	51,40	4,40	0,00	0,00	21,95	0,00	1,19	0,00
Максимум	58,42	15,16	0,94	3,22	28,64	5,91	18,36	1,12

Судя по содержанию магния и железа в Mg-Fe карбонате, он представлен разновидностями от чистого доломита (содержание Mg 13-15 мас.%), переходящего в анкерит. Поскольку чистого доломита с содержанием Mg > 13 мас.% относительно немного (14 анализов из 70), и наблюдается непрерывный ряд по содержанию магния от доломита к анкериту, то все магнезиально-железистые карбонаты названы анкеритом.

Углеродистое вещество в технологической пробе содержится в незначительных количествах (менее 1 мас.%), однако поскольку оно может влиять на технологию, ему было уделено отдельное внимание.

Некоторые фазы углеродистого вещества были проанализированы для качественного выявления элементов-примесей. В данных условиях можно судить лишь о количественном соотношении примесей, но не об их абсолютном содержании.

Основными примесями оказались сера и кальций, примерно в равных пропорциях. Содержания магния и кремния им уступали в несколько раз. Других значимых примесей в количестве выше 0,1 мас.% обнаружено не было.

Сульфиды представлены в основном дисульфидами железа, составляющими около 95% объема сульфидной минерализации. Подавляющее значение имеет пирит; марказит распространен существенно менее широко, в виде тонкой примеси в породах (рисунок 2.7, 2.8).

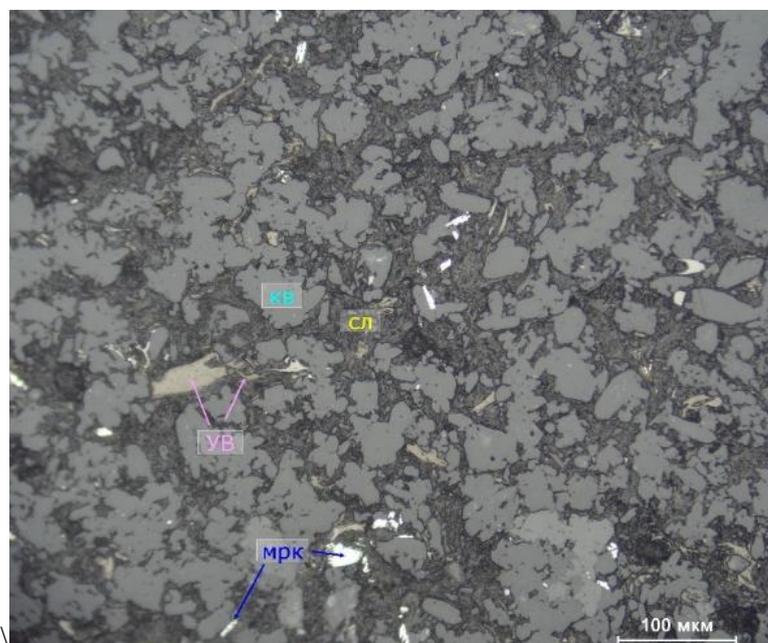


Рисунок 2.7 — Прослой углисто-сланцисто-кремнистой породы в доломите

Заметно относительно равномерное распределение слюды (сл) с вкраплениями углеродистого вещества (ув) и пластинчатого марказита (мрк). Кв - зерна кварца породы. Микрофотография прозрачно-полированного шлифа Sh-18 в отраженном свете, без анализатора.

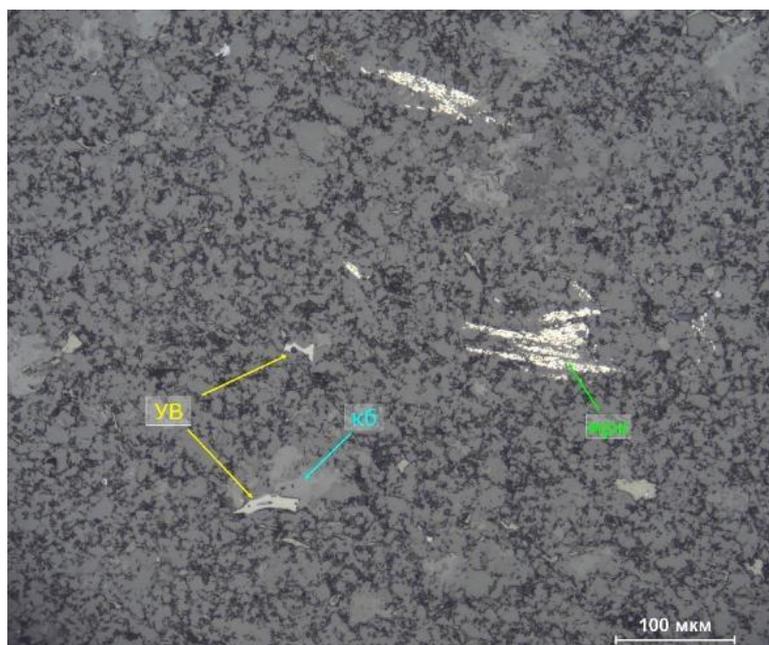


Рисунок 2.8 — Выделения углеродистого вещества (УВ) и пластинчатые кристаллы марказита (мрк) в прослое углисто-слюдисто-кремнистой породы. Черное - тонкая пропитка породы слюдой. Микрофотография прозрачно-полированного шлифа Sh-20 в отраженном свете, без анализатора

Арсенопирит отмечался в редких зернах размером до 0,7 мм в тяжелой фракции, отмытой из технологической пробы, а также в самой пробе. В шлифах обнаружены редкие выделения халькопирита в виде тонкой вкрапленности в гнезде карбоната (рисунок 2.9).

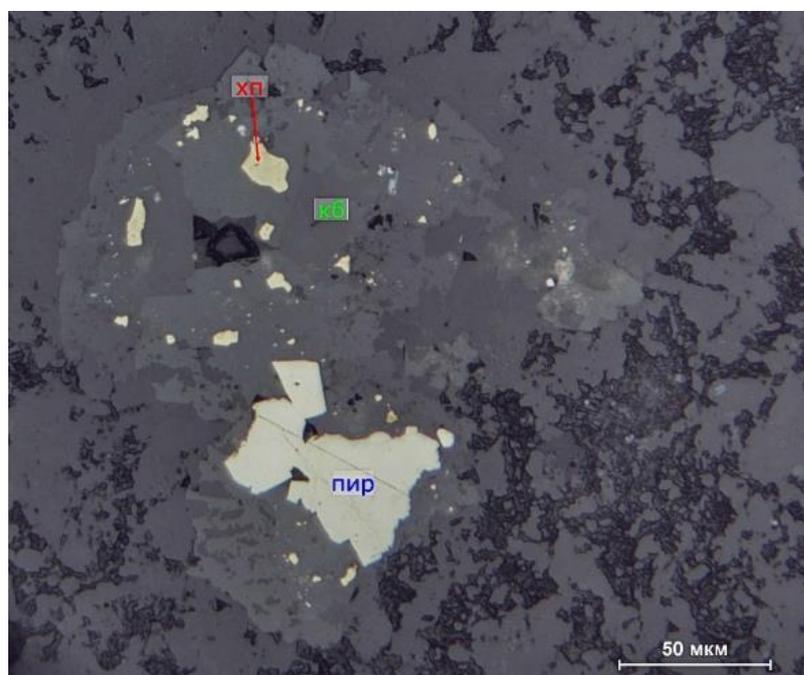


Рисунок 2.9 — Сrostок мелких кристаллов пирита (пир) и андральные выделения халькопирита (хп) в гнезде карбоната (кб). Микрофотография прозрачно-полированного шлифа Sh-2a в отраженном свете, без анализатора

Сфалерит представлен существенно железистой разновидностью (марматит). По данным энергодисперсионного анализа, содержание железа в нем достигает 20-29 мас.%. Галенит был

обнаружен только под электронным микроскопом в виде единичных включений микронного размера в пирите. Из аксессуарных минералов обнаружены редкоземельный фосфат (La-Ce-монацит –  $(Ce,La)PO_4$ ) и редкоземельный карбонат (Ce-бастнезит –  $(Ce,La)(CO_3)F$ ), а также циркон.

В одном шлифе был отмечен прожилок хлорита с карбонатом и флюоритом. Хлорит был представлен железистой разновидностью – шамозитом, с содержанием железа до 30 мас. %.

Расчет массовой доли карбонатных минералов в пробах выполнен после анализа модельных смесей с известными массовыми долями кальцита и доломита в идентичных условиях (таблица 2.16). В качестве аналитических использованы полосы при  $713\text{ см}^{-1}$  (кальцит) и  $727\text{ см}^{-1}$  (доломит).

Таблица 2.16 — Величины массовых долей кальцита и доломита в пробе и классах крупности

Наименование пробы	Массовая доля кальцита в пробе, %	Массовая доля доломита в пробе, %
Исходная проба	34,8	16,2
-1+0,5 мм	33,3	14,6
-0,5+0,25	34,5	16,1
-0,25+0,10	36,0	15,0
-0,10+0,071	33,6	12,3
-0,071+0,045	35,1	10,2
-0,045+0	38,4	12,4

В таблице 2.17 приведены значения оптических плотностей полосы при  $3620\text{ см}^{-1}$ , обусловленной поглощением гидроксильных групп минералов монтмориллонитовой группы и гидратированного мусковита. Необходимо иметь в виду, что при наработке эталонных образцов для разработки методики ИК-спектроскопии, возможен количественный и качественный расчет слюды и глинистых минералов.

Таблица 2.17 — Величины оптических плотностей гидроксильных групп глинисто-слюдяных минералогических разновидностей

Наименование пробы	Оптическая плотность(Abs) полосы при $3620\text{ см}^{-1}$
Исходная проба	0,077
-1+0,5 мм	0,057
-0,5 + 0,25 мм	0,064
-0,25 + 0,10 мм	0,058
-0,10 + 0,071 мм	0,070
-0,071 + 0,045 мм	0,052
-0,045+0 мм	0,059

### 3.5 Изучение распределения компонентов технологической пробы руды по фазам-концентраторам

Основной ценный компонент руд – литий, он преимущественно содержится в слюде, Mg-полилитионите. Более тяжелые щелочные металлы – оксиды рубидия и цезия, содержатся в технологической пробе в количестве соответственно 0,05 и 0,015 мас.%. Однако такие количества не могут быть определены с помощью энергодисперсионного анализа на СЭМ, а явных концентраторов этих элементов с содержанием щелочей выше 0,1% выявлено не было. По-видимому, они рассеяны в литиевой слюде и калишпате, где изоморфно замещают калий. Эти же минералы (слюда и калишпат) являются основными носителями калия, который содержится в них в количестве 10-13 мас.% в калишпате и 5-10 мас.% в слюде.

Единственным концентратором натрия является альбит, который был выявлен в пробе с помощью ЭДС. Примесь кальция в этом плагиоклазе составляет первые десятые процента. Основные концентраторы кальция и  $(\text{CO}_3)^{2-}$  иона – карбонаты. Согласно результатам, полученным с анализатора «Минерал С7», содержание кальцита в пробе составляет 9,63 мас.%, а анкерита – 24,78 мас.%, таким образом, их общая сумма составляет около 35 мас.%. Поскольку другой минерал-концентратор кальция (флюорит) содержится в количестве всего 0,6 мас.% и практически не влияет на общий баланс, содержание кальция, пересчитанное из минерального состава пробы, составляет 9 мас.%. Эта оценка совпадает с содержанием кальция в технологической пробе, которое по паспорту составляет 8,4 мас.%. Таким образом, общее количество карбоната и его баланс между кальцитом и анкеритом оценены по результатам минералогических исследований удовлетворительно.

Распределение ценных и сопутствующих компонентов по классам крупности можно оценить на основании распределения содержащих их минеральных фаз. Эти данные приведены в таблице 2.18. В ней показаны данные как по всем зернам, в том числе находящимся в сростках, так и по раскрытым зернам. В колонках «Размеры, мкм» сначала приведены данные по всему диапазону размеров зерен, а потом – по классам крупности.

Таблица 2.18 — Результаты статистических подсчетов по зернам минералов

Минерал	Масс. доля, %	Абсолютно раскрытые зёрна, %	Все зёрна		Абсолютно раскрытые зёрна	
			Кол-во	Размеры, мкм	Кол-во	Размеры, мкм
Пирит	1,56	27,78	52	4x5 - 23x44 0-10=30,02%, 10-40=69,98%	12	5x7 - 14x25 0-10=12,18%, 10-40=87,82%
Mg-полилитионит	12,48	12,19	132	0x0 - 37x189 0-10=0,51%, 10-40=36,81%, 40-71=30,71%, 71-250=31,97%	14	9x13 - 32x74 10-40=77,41%, 40-71=22,59%
Графит	0,25	41,99	19	5x8 - 7x27 0-10=39,49%, 10-40=60,51%	8	5x8 - 7x25 0-10=33,79%, 10-40=66,21%
Флюорит	0,62	10,73	13	0x0 - 14x46 0-10=4,10%, 10-40=95,90%	2	7x12 - 13x23 0-10=22,47%, 10-40=77,53%
Кальцит	9,63	58,18	101	0x1 - 57x142 0-10=1,15%, 10-40=39,89%, 40-71=30,02%, 71-250=28,94%	72	5x8 - 90x110 0-10=1,78%, 10-40=45,96%, 40-71=25,16%, 71-250=27,10%
Анкерит	24,78	54,01	138	0x0 - 60x134 0-10=1,53%, 10-40=22,39%, 40-71=36,38%, 71-250=39,70%	78	5x8 - 60x134 0-10=1,74%, 10-40=26,49%, 40-71=26,20%, 71-250=45,57%
Альбит	50,68	42,88	603	0x0 - 133x174 0-10=3,46%, 10-40=35,61%, 40-71=28,09%, 71-250=32,84%	343	1x1 - 77x124 0-10=3,96%, 10-40=54,37%, 40-71=24,43%, 71-250=17,24%

Как видно из таблицы 2.18, Mg-полилитионит раскрыт всего на 12,2%. Модальные классы по крупности составляют 10-40 и 40-71 мкм, что объясняет низкую степень раскрытия слюды. Необходимо иметь в виду, что приведенные в таблице 2.18 размеры зерен слюды являются существенно переоцененными, так как слюда представлена в основном тонкой (менее 10 мкм) паутиной вростков в алюмосиликатной матрице породы и карбонатах, а размер зерен программа считает по максимальному размеру этой паутины. Более детально этот вопрос рассмотрен ниже.

Карбонаты раскрыты намного лучше (58,2% для кальцита и 54,1% для анкерита). Надо иметь в виду, что программа считает нераскрытыми сростки кальцита с анкеритом, тогда как их сростки как карбонаты могут быть раскрытыми.

Морфология частиц минералов количественно оценивается с помощью оптико-геометрического анализатора «Минерал С7». Для этого разработан специальный показатель, называемый фактором формы, величина которого характеризует степень изрезанности границ минерала – чем ниже этот показатель, тем более изрезанной (зазубренной) является его граница. Значения фактора формы для основных минералов месторождения приведены в таблице 2.19.

Таблица 2.19 — Содержания главных минералов в рудах (в мас. %) и фактор формы минералов, по данным оптико-геометрического анализатора «Минерал С7»

Минерал	Масс. %	Фактор формы
Сульфиды	1,56	0,11
Mg-полилитионит	12,48	0,04
Графит	0,25	0,16
Флюорит	0,62	0,18
Кальцит	9,63	0,08
Анкерит	24,78	0,06
Силикаты	50,68	0,03

Из таблицы 2.19 видно, что минимальными значениями фактора формы обладают силикаты и Mg-полилитионит (соответственно 0,03 и 0,04). Как будет показано ниже при описании сростаний минералов, именно литиевая слюда имеет тончайшие взаимопрорастания с силикатами (альбитом и калишпатом), а также кварцем, который также объединен с полевыми шпатами под названием «силикаты» из-за невозможности его различения с альбитом и карбонатами. Именно тончайшие сростания этих минералов и определяют столь низкое значение фактора формы.

Наиболее важным является вопрос о морфологии поверхности и сростках литийсодержащей слюды, так как с одной стороны, она является наиболее важным промышленно ценным компонентом, а с другой – характеризуется очень сложной формой сростаний. Поскольку слюда по сути является порообразующим минералом, входящим в состав вулканогенно-осадочных пород, сведения о ней были приведены в разделе 2.2. при описании минералогии месторождения.

Больше информации получено при анализе микрофотографий в отраженных электронах на сканирующем электронном микроскопе из-за большего разрешения снимков. Наиболее типичная форма выделения слюды представлена на рисунке 2.10.

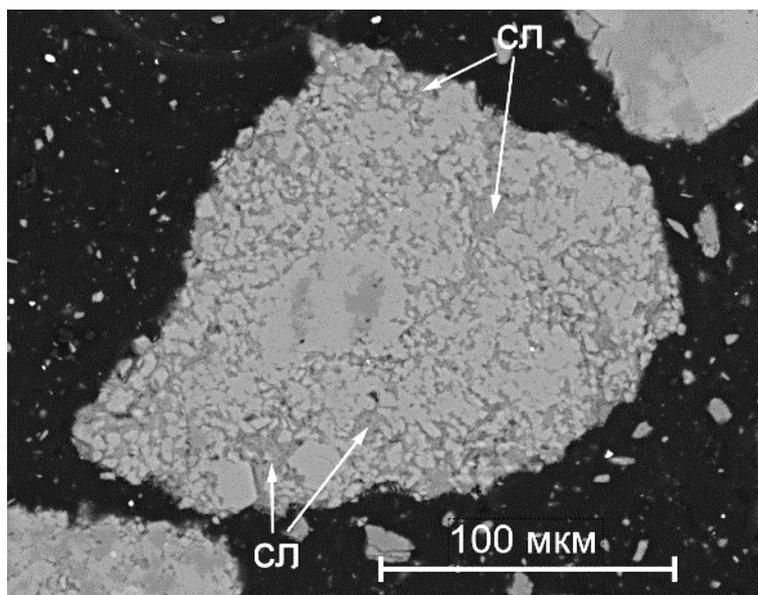


Рисунок 2.10 — Литийсодержащая слюда (сл), образующая тонкую сеть прорастаний в калишпате (светло-серое). Микрофотография шашки Sh-1#5, фрагмент участка 6, в отраженных электронах

Поскольку яркость слюды в отраженных электронах близка к яркости кварца и алюмосиликатов, для более наглядного выявления пространственного распределения слюды и других минералов было проведено многоэлементное картирование различных участков шлифов. Наиболее наглядный пример представлен на рисунке 2.11.

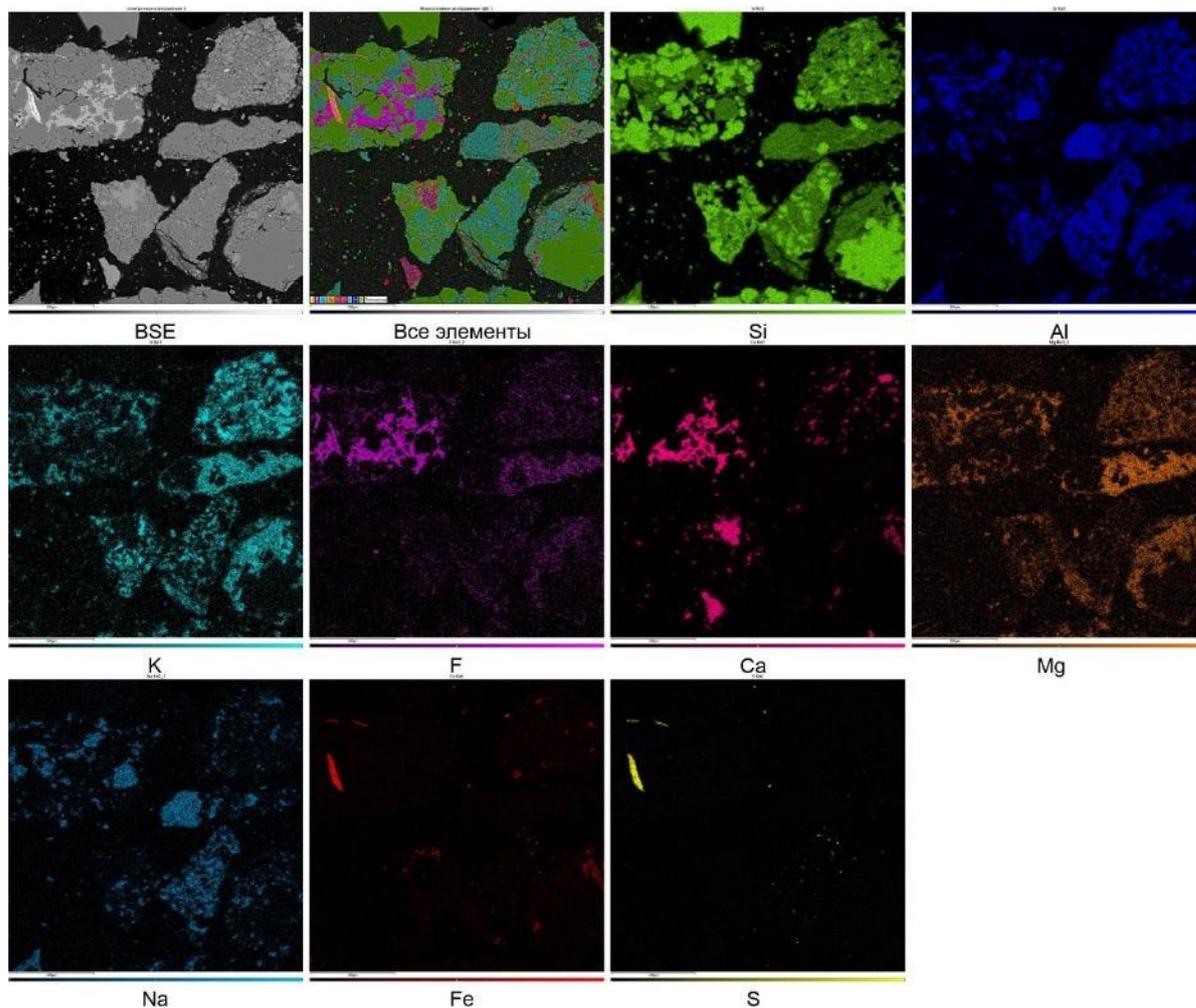


Рисунок 2.11 — Карта распределения элементов на участке композитного шлифа Sh#1-5 размером 350x350 мкм, вместе с изображением в отраженных электронах (BSE)

Заметно, что фтор находится в двух фазах, характеризующихся разным его содержанием. Максимальные количества фтора содержатся во флюорите, а более умеренные – в литиевой слюде. Также видно, что кроме повышенных концентраций фтора и калия, участки интенсивного распространения слюды отмечаются максимальными содержаниями магния.

Более детально строение сростков можно увидеть на фрагменте, представленном на рисунок 2.12.

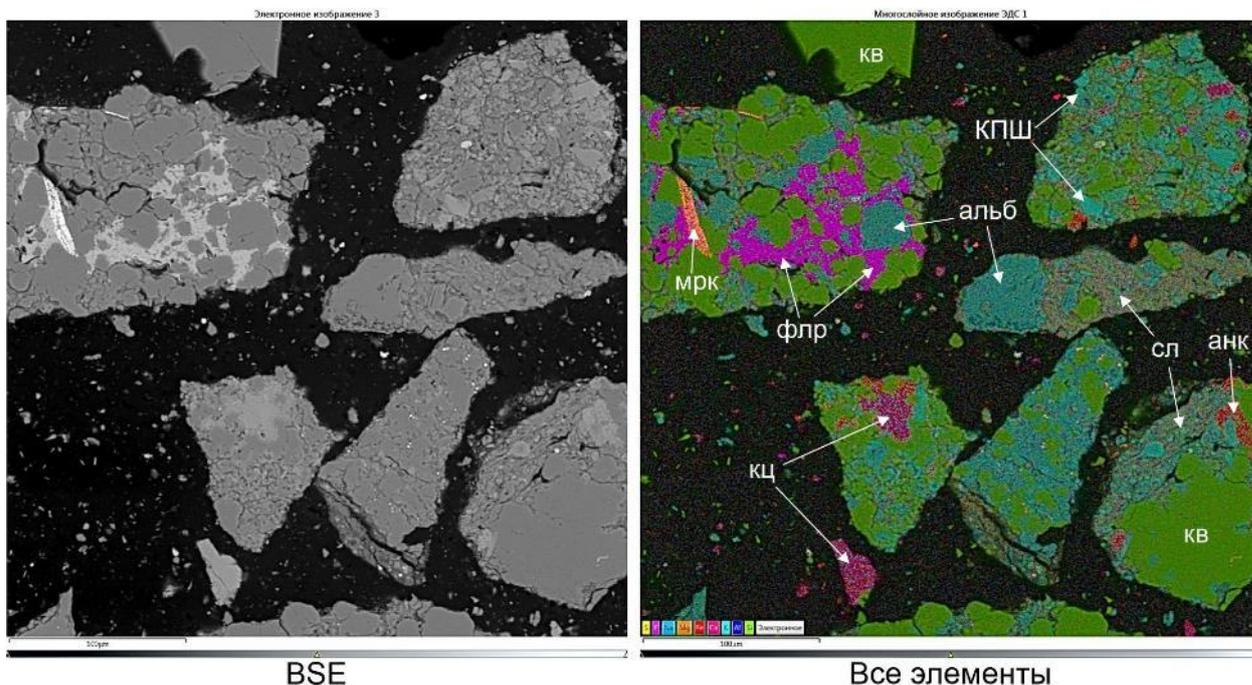


Рисунок 2.12 — Изображение в отраженных электронах (BSE) и карта распределения элементов. Сrostки минеральных фаз: мрк – марказит, флр – флюорит, КПШ – калишпат, альб – альбит, сл – литийсодержащая слюда, анк – анкерит, кц – кальцит, кв – кварц.

Как видно на рисунке 2.12, литийсодержащая слюда с фтором образует цемент (тонкую пропитку) зерен калишпата, альбита и кварца. Данная форма выделения слюды предопределяет весьма низкую обогатимость руды, поскольку даже при тонком помоле (вплоть до 20-40 мкм) качество и степень раскрытия сrostков будут оставаться низкими. Полному вскрытию слюды будут препятствовать тонкие вrostки кварца, полевых шпатов и карбонатов.

Кроме тонких нитевидных прорастаний в алюмосиликатной матрице породы, слюда иногда встречается в виде сплошных довольно крупных выделений размером до 0,5 мм (рисунок 2.13).

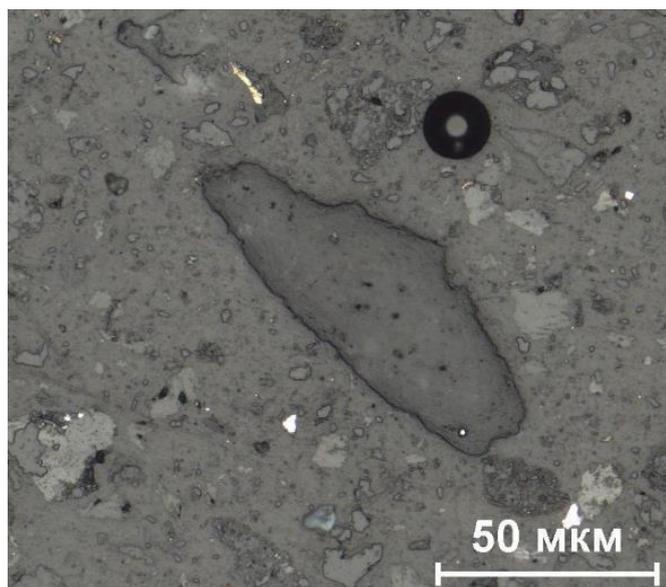


Рисунок 2.13 — Удлиненное сплошное выделение слюды (в центре) в композитном шлифе Sh#3-1. Микрофотография шлифа в отраженном свете, без анализатора

Причиной существования такой нехарактерной формы выделения слюды является скорее всего полное замещение слюдой обломков алюмосиликатных пород. К сожалению, их распространение невелико, в противном случае они положительно повлияли бы на вскрытие и обогатимость литиевой руды.

Наиболее распространенной формой выделения карбонатов являются их гнездообразные выделения в слюдисто-кремнистой основной массе пород (рисунок 2.14-2.16).

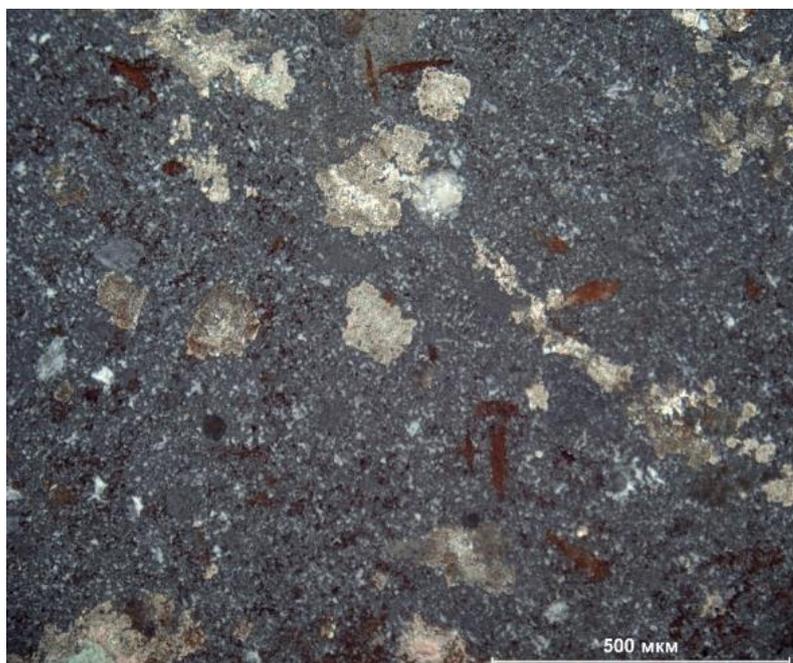


Рисунок 2.14 — Карбонатно-кремнистая порода с равномерными включениями игольчатых и призматических выделений марказита, полностью замещенных гидроокислами железа. Микрофотография прозрачно-полированного шлифа в отраженном свете, с анализатором

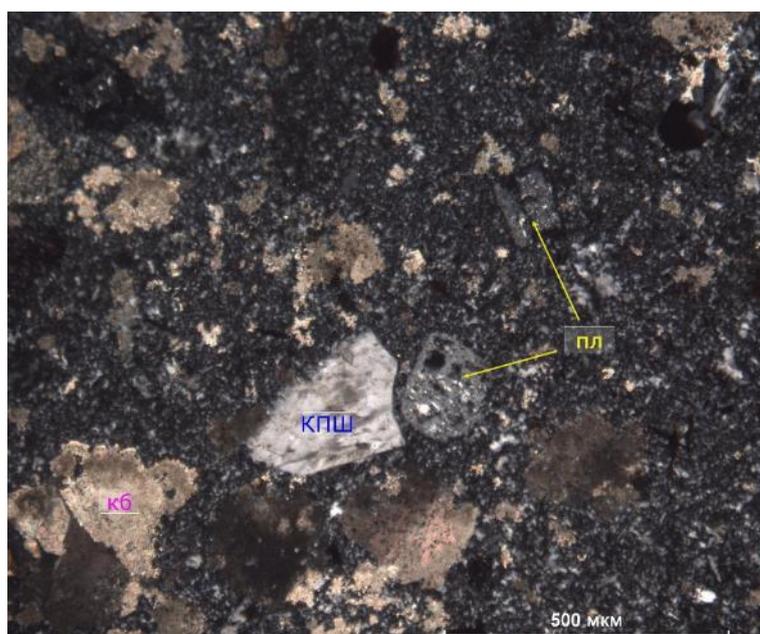


Рисунок 2.15 — Карбонатно-кремнистая порода с гнездообразными включениями карбоната (кб), кристаллокластами калишпата (КПШ) и серицитизированного плагиоклаза (пл). Микрофотография прозрачно-полированного шлифа в проходящем свете, с анализатором

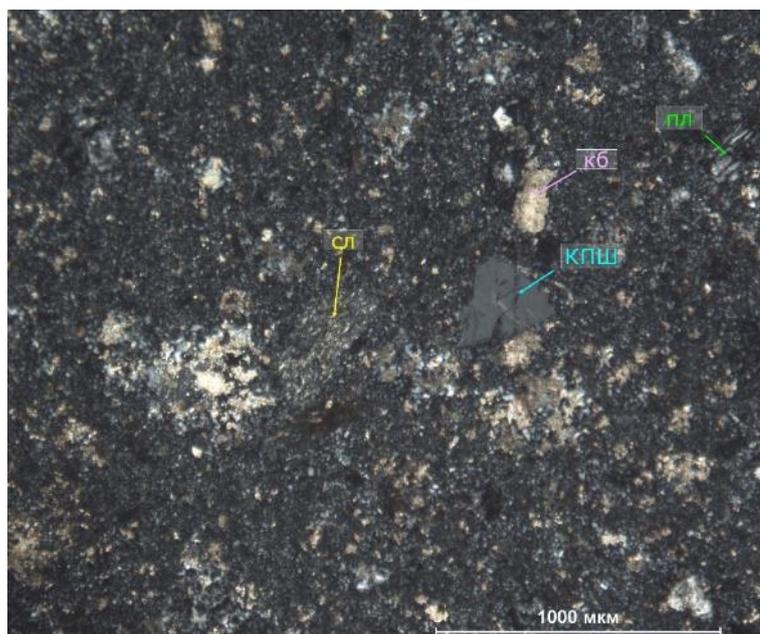


Рисунок 2.16 — В слюдисто-карбонатно-кремнистой породе отмечаются кристаллокласты калишпата (КПШ) и плагиоклаза (пл), а также относительно крупные сростки тонкочешуйчатой слюды (сл). Микрофотография прозрачно-полированного шлифа Sh-3 в проходящем свете, с анализатором

Форма гнезд изометричная, с неровными границами. Наряду с этим, часто встречаются гранные формы выделений, характерные для доломита, в виде ромбических кристаллов (рисунок 2.17-2.18). В гнездах отмечаются тесные сростки кальцита с магнезиально-железистым карбонатом.

Кроме гнезд, нередко прожилки карбоната в породах. Наиболее характерный прожилок, сложенный карбонатом различного состава, представлен на рисунке 2.17.

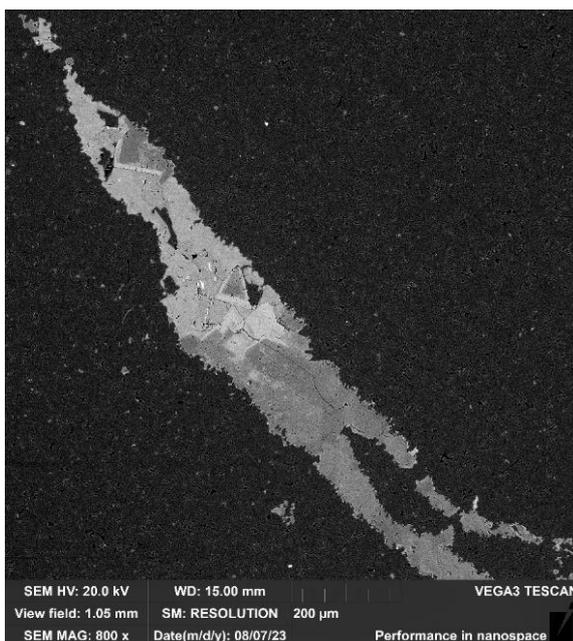


Рисунок 2.17 — Прожилок карбоната различного состава в углисто-слюдисто-карбонатно-кремнистой породе. Микрофотография прозрачно-полированного шлифа Sh-4a в отраженных электронах

Наиболее темные в отраженных электронах фазы соответствуют по составу доломиту, наиболее светлые – анкериту с высоким содержанием железа. Кальцит характеризуется промежуточными значениями яркости в BSE, однако ближе к железистому анкериту.

В связи с высокой вариацией по яркости, перекрывающей диапазон яркости алюмосиликатов, карбонаты распознавались в программе «Минерал С7» по микрофотографиям в отраженном свете без поляризатора для того, чтобы исключить высокое двуотражение, характерное для минералов этой группы.

Углеродистое вещество, представленное растительным детритом, присутствует в породе в виде остроугольных обломков, а также фрагментов структуры растительных остатков (рисунок 2.18).

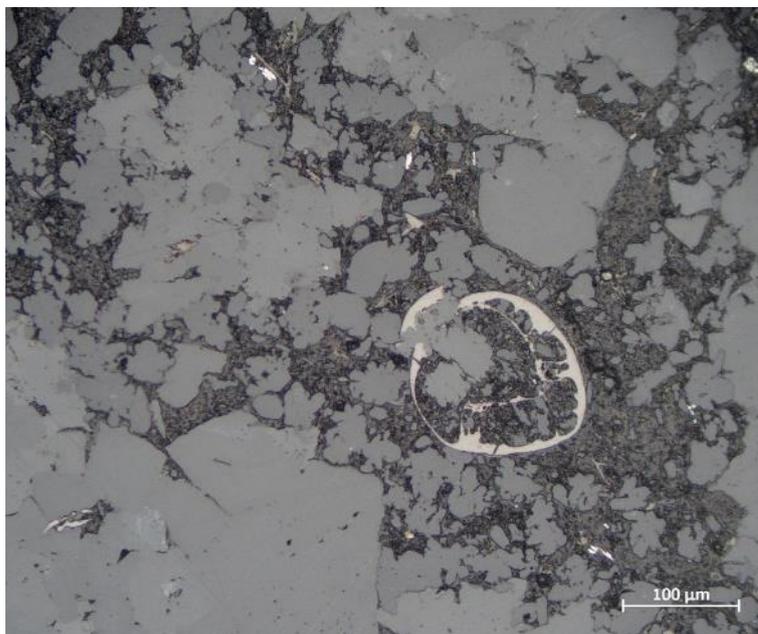


Рисунок 2.18 — Обломки растительного детрита (светло-серое), частично замещенные и цементированные карбонатом (серое) и тонкочешуйчатой слюдой (темно-серое). Микрофотография прозрачно-полированного шлифа Sh-18b в отраженном свете, без анализатора

Распределение сростков по их качеству и классам крупности представлено в таблице 2.20. В этой таблице для каждого минерала по столбцам приведены данные по качеству сростков (отношение количества данного минерала ко всем другим минералам в сростке, в мас. %). Диапазоны качества сростков классифицируются следующим образом: 0-5% – примазки; 5-25% – бедные сростки; 25-75% – сростки среднего качества; 75-95% – богатые сростки; 95-100% – раскрытые минералы.

Кроме того, классификация проведена и по классам крупности зерен минералов, эти классы даны по строкам. Таким образом, для каждого минерала сумма значений в матрице, определяемой качеством сростков и размерам зерен, равна 100 мас. %. Суммарные значения по

строкам и столбцам характеризуют распределение зерен отдельно по качеству сростков (в строке «Итого»), и отдельно – по размеру (в столбце «Масс. доля, итого, %).

Таблица 2.20 — Распределение массовой доли зерен минералов в сростках по их качеству и размерам зерен (по данным оптико-геометрического анализатора «Минерал С7»)

Зёрна минерала, мкм		Качество, %						Масс. доля, итого, %
		0-5	5-25	25-50	50-75	75-95	95-∞	
Пирит	0-10	9,63	14,15	2,85	-	-	3,38	30,02
	10-40	-	12,20	30,71	2,68	-	24,40	69,98
	Итого	9,63	26,35	33,56	2,68	-	27,78	100,0
Mg-полилитионит	0-10	-	0,35	0,13	0,01	0,02	-	0,51
	10-40	1,99	6,08	11,65	4,40	3,25	9,44	36,81
	40-71	-	6,90	8,98	9,75	2,33	2,75	30,71
	71-250	-	-	17,26	14,71	-	-	31,97
	Итого	1,99	13,33	38,02	28,87	5,60	12,19	100,0
Графит	0-10	11,17	14,13	-	-	-	14,19	39,49
	10-40	14,24	18,47	-	-	-	27,80	60,51
	Итого	25,41	32,60	-	-	-	41,99	100,0
Флюорит	0-10	1,68	-	-	-	0,00	2,41	4,10
	10-40	-	23,48	-	46,70	17,41	8,32	95,90
	Итого	1,68	23,48	-	46,70	17,41	10,73	100,0
Кальцит	0-10	0,10	0,00	-	0,02	-	1,04	1,15
	10-40	0,59	6,41	1,83	1,34	2,98	26,74	39,89
	40-71	-	3,10	10,32	1,97	-	14,64	30,02
	71-250	-	-	4,19	8,98	-	15,77	28,94
	Итого	0,69	9,51	16,34	12,30	2,98	58,18	100,0
Анкерит	0-10	0,05	0,39	0,10	0,04	0,00	0,94	1,53
	10-40	-	2,64	1,61	2,61	1,23	14,31	22,39
	40-71	-	-	5,83	12,55	2,20	15,80	36,38
	71-250	-	-	6,32	2,23	3,19	27,97	39,70
	Итого	0,05	3,03	13,86	17,43	6,61	59,01	100,0
Альбит	0-10	0,06	0,39	0,86	0,36	0,07	1,73	3,46
	10-40	0,15	1,65	5,66	3,41	1,40	23,34	35,61
	40-71	-	0,53	2,52	8,17	6,40	10,48	28,09
	71-250	-	-	-	2,25	11,43	19,15	32,84
	Итого	0,21	2,57	9,03	14,18	19,31	54,70	100,0

Наиболее важным результатом анализа данной таблицы 2.20 является вывод о содержании основной части Mg-полилитионита в сростках среднего качества (25-75%) практически по всем классам крупности. Более наглядно данный вывод иллюстрируется диаграммой, представленной на рисунке 2.19, построенной по данным таблицы 2.20.

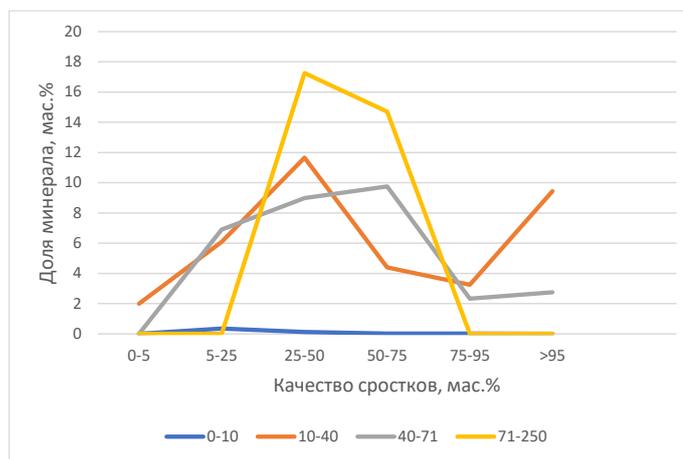


Рисунок 2.19 — Диаграмма распределения Mg-полилитионита по качеству сростков, в разных классах крупности зерен (в мкм)

На диаграмме видно, что при уменьшении размеров выделений литиевой слюды, увеличение качества сростков не происходит. Это подтверждает вывод, сделанный на основании анализа морфологии сростков слюды, о ее плохом раскрытии из-за тонких сростаний с алюмосиликатами породы. Только 12,2 мас. % слюды является раскрытой суммарно по всем классам крупности. Данный вывод свидетельствует о нецелесообразности снижения тонины помола для вскрытия Mg-полилитионита.

Карбонаты (кальцит и анкерит) раскрыты намного лучше, на уровне 60 мас. % по всем классам.

Литийсодержащая слюда, представленная Mg-полилитионитом (или Li-F-алюмоселадонитом), является основным промышленно ценным компонентом руд месторождения Шавазсай. К сожалению, характерные особенности ее форм выделения являются неблагоприятными для раскрытия слюды даже при ее тонком помоле.

Мелкие гнезда микронного размера, тонкие нитевидные прорастания в алюмосиликатной матрице породы обуславливают низкие параметры раскрытия при последовательном измельчении руды вплоть до тонины 10-20 мкм, что само по себе является слишком затратным. В связи с этим, любые способы обогащения (флотационный, гравитационный, электромагнитная сепарация и др.) не смогут привести к сколько-нибудь значимому обогащению руды.

### 3.6 Обоснование благоприятных и неблагоприятных факторов для сепарационных процессов и процессов выщелачивания

В результате исследований установлено, что единственным промышленно ценным компонентом на литий является литийсодержащая слюда, промежуточная по составу между полилитионитом и алюмоселадонитом, названная «Mg-полилитионит». Ее характерной особенностью является тонкодисперсная форма выделений и тесные взаимопрорастания с

минералами алюмосиликатной матрицы пород и карбонатами. В связи с этим, основная часть слюды содержится в сростках среднего качества (от 25 до 75 масс. %) по всем классам крупности, что является неблагоприятным фактором для обогащения руд. Повышение тонины помола руд даже до 20-40 микрон не приведет к заметному повышению качества сростков и обогатимости руд из-за наличия тонких (5-20 микрон) вростков породообразующих минералов. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о целесообразности увеличения крупности помола при переработке руды.

Другим минералом, влияющим на технологию переработки руд, является карбонат. Из группы карбонатов установлен кальцит, содержащийся в количестве 9,6 масс.%, и магнезиально-железистый анкерит (24,8 масс.%), включающий незначительную часть чисто магнезиального доломита. Раскрытие карбонатов удовлетворительное, на уровне около 60% для обоих видов. Общая карбонатность представительной пробы более 35%, что подтверждается общим содержанием кальция в пробе. Такая высокая концентрация карбонатов в пробе позволяет предположить очень высокий удельный расход серной кислоты, при сернокислотном методе вскрытия руды. Для снижения расхода серной кислоты и получения рентабельной технологии, необходимо изучить предварительное выделение карбонатов из руды методом флотации, предварительную прокалку руды с целью удаления угля и карбонатов, проведение сернокислотного выщелачивания под давлением в автоклаве, вторичное использование сульфатов методом спекания после выщелачивания.

Основная часть слюды находится в сростках среднего качества (25-75%), вне зависимости от крупности выделений. Это обусловлено тонкими сростками слюды с алюмосиликатными минералами породы, что препятствует эффективному раскрытию слюды при увеличении тонины помола. Только 12% слюды является раскрытой. Данное обстоятельство не позволяет предложить эффективный способ обогащения слюды из всех известных. В целом, учитывая трудную обогатимость литиевых руд, рекомендуется проводить их переработку без предварительного обогащения.

В рамках данной работы были проведены лабораторные исследования по флотационному обогащению руды месторождения Шавазсай. Испытано несколько технологических схем флотации: прямая селективная флотация и шесть вариантов реагентных режимов. Установлено, что применение аполярного (керосин) и катионного (АНП) собирателей в широком диапазоне их расходов, активация литиевых минералов плавиковой кислотой и едким натром, флотация предварительно классифицированного материала, обратная флотация не обеспечивают возможности выделения из руды Шавазсайского месторождения продукта, обогащенного литием. Сделано заключение о нецелесообразности переработки руд месторождения Шавазсай методами флотационного обогащения.

### 3.7 Выводы по разделу 3

Комплекс проведенных 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, позволили сделать следующие выводы.

Литийсодержащая слюда по составу не соответствует ни одной из известных литиевых слюд. Наиболее близко она соотносится с полилитионитом (за исключением высоких содержаний Mg), и алюмоселадонитом (за исключением высоких содержаний Li и F). Поэтому она может быть названа Mg-полилитионитом или Li-F-алюмоселадонитом. Представлена одной разновидностью, каких-либо дискретных групп по составу не выявлено. Наиболее типичной формой выделения литиевой слюды являются мелкие гнезда микронного размера и тонкие нитевидные вроски в алюмосиликатной матрице породы. Более крупные гнезда сплошного сложения редки и не влияют на обогатимость руды. Основная часть слюды находится в сростках среднего качества (25-75%), вне зависимости от крупности выделений. Это обусловлено тонкими сростками слюды с алюмосиликатными минералами породы, что препятствует эффективному раскрытию слюды при увеличении тонины помола. Только 12% слюды является раскрытой. Данное обстоятельство не позволяет предложить эффективный способ обогащения слюды из всех известных.

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 калишпат.

Главным концентратором кальция являются карбонаты. В технологической пробе выявлено два карбоната – 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 кальция в пробе.

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

## 4 Изучение условий вскрытия руды методом обжига с солями сульфатов

### 4.1 Выбор сульфатирующего агента

Исследования по подбору оптимального сульфатирующего агента для вскрытия руды Шавазсайского месторождения пирометаллургическими методами проводились на представительной технологической пробе. Предварительно был исследован сульфатный метод вскрытия с использованием при спекании в качестве сульфатирующего агента сульфата алюминия, магния, натрия и калия, а также гипса – отхода производства удобрений химического завода в г. Алмалыке. Ниже, в таблице 3.1, представлен элементный состав исходной руды, используемой при сульфатирующем обжиге.

Таблица 3.1 — Элементный состав руды

Элемент	Li	Ca	K	Na	Mg	Al	Fe	Rb	Sr	Si
Содержание, %	0,26	11,60	1,37	0,10	2,30	1,40	1,80	0,02	0,10	8,80

В таблицах 3.2-3.7 представлены химические составы используемых для спекания носителей сульфат-иона, а именно: гипс Алмалыкского химического завода (сульфат кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , магния  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Таблица 3.2 — Химический состав гипса Алмалыкского химического завода

Соединение	Значение, %
Сульфат-иона $\text{SO}_4$	48,650
Оксида кальция $\text{CaO}$	28,524
Общая воды $\text{H}_2\text{O}$	20,014
Оксид кремния $\text{SiO}_2$	8,915
Фтор $\text{F}$	0,913
Оксид фосфора $\text{P}_2\text{O}_5$	0,844

По радиационной оценке, радиоактивность гипса в среднем составляет 12,8 мкр/час и является безопасной, с этим материалом можно работать без ограничений по радиационному фактору.

Таблица 3.3 — Химический состав сульфата алюминия

Соединение	Значение, %
Сульфат-иона $\text{SO}_4$	43,24
Оксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3$	16,64
Оксида железа $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,004
Свинец $\text{Pb}$	0,001

В таблице 3.3 представлен химический состав сульфата алюминия с указанием массовых долей основных компонентов и примесей. Такой состав характерен для очищенного сульфата

алюминия, используемого в водоочистке, производстве бумаги и других промышленных процессах.

Таблица 3.4 — Химический состав сульфата магния

Соединение	Значение, %
Массовая доля 7-водного сернокислого магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	99,91
Сульфат-иона $SO_4$	38,97
Железо Fe	0,00048
Свинец Pb	0,0001
Мышьяк As	0,000033
Кальций Ca	0,019
Хлориды Cl	0,0027
Фосфаты	0,00041

Примесные элементы присутствуют в следовых количествах, что свидетельствует о высокой степени очистки продукта. Содержание кальция, хлоридов и фосфатов также соответствует строгим требованиям, предъявляемым к реактивам и веществам, используемым в промышленности.

Таблица 3.5 — Химический состав сульфата калия

Соединение	Значение, %
Массовая доля сернокислого калия $K_2SO_4$	99,89
Сульфат-иона $SO_4$	55,13
Железо Fe	0,00018
Свинец Pb	0,00047
Мышьяк As	0,000033
Кальций Ca	0,0041
Хлориды Cl	0,00039
Натрий Na	0,034
Кальций Ca	0,0023

В таблице 3.6 представлен химический состав сульфата калия высокой степени очистки. Основной компонент - сернокислый калий ( $K_2SO_4$ ) - составляет 99,89%, что свидетельствует о высокой чистоте продукта. Незначительное количество натрия (0,034%) не оказывает существенного влияния на качество.

Таблица 3.6 — Химический состав сульфата натрия

Соединение	Значение, %
Массовая доля сернокислого калия Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99,88
Сульфат-иона SO <sub>4</sub>	67,63
Железо Fe	0,0017
Свинец Pb	0,0013
Мышьяк As	0,0001
Кальций Ca	0,012
Хлориды Cl	0,0029
Магний Mg	0,010
Кальций Ca	0,015

Для выбора оптимального сульфатизирующего агента степень извлечения лития в раствор подсчитывалась по формуле (3):

$$\varepsilon_{Li\ p-p} = \frac{V_{ф-та} \cdot \beta_{Li\ p-ра} + V_{p-ра} \cdot \beta_{Li\ p-ра}}{V_{ф-та} \cdot \beta_{Li\ p-ра} + V_{p-ра} \cdot \beta_{Li\ p-ра} + \frac{m_{сух.кека}}{100} \cdot \beta_{Li\ кека}} \cdot 100\% \quad (3)$$

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

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

$V_{p-ра}$  – объем раствора во влажном кеке, л

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

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

Плотность полученных растворов равна 1,0012 г/см<sup>3</sup>, соответственно объем фильтрата, масса влажного и высушенного кека определены с помощью аналитических весов. Содержание лития в фильтрате и высушенном кеке обнаружено методом анализа с индуктивно-связанной плазмой. Масса влаги в кеке определена расчетным путем как разница между массой влажного и высушенного кека.

С целью создания сравнительной характеристики по степени извлечения, которая будет положена в основу выбора сульфатизирующего агента, проведена серия опытов при постоянном соотношении руды к агенту равном 1:0,4; температуре 900°C и времени спекания 2 часа (после достижения заданной температуры). Крупность помола компонентов шихты и спека составляет 100% класса менее 100 мкм. С целью исключения перенасыщения растворов соотношение твердой фазы (спека) к жидкой (дистиллированная вода) принято 1:10. Эксперименты проводились в печи с внешним обогревом. Результаты проведения экспериментов представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 — Результаты проведения опытов по выбору сульфатизирующего агента

Опыт	Продукт	Масса (объем), г (мл)	$\beta_{Li}$ , % (мг/л)	$q_{Li}$ , г	$\varepsilon_{Li}$ , %
№1 Исходная руда	Фильтрат	3644,82	55,96	0,20	29,10
	Влажный кек, в т.ч.:	382,25	0,13	0,50	70,90
	Раствор кека	45,61	55,96	0,003	0,36
	Сухой кек	336,64	0,15	0,49	70,54
	Итого (раствор)	3690,43	55,96	0,21	29,46
	Итого (спек)	368,92	0,19	0,70	100,00
№2 Руда : гипс	Фильтрат	3425,69	135,57	0,46	74,36
	Влажный кек, в т.ч.:	365,66	0,04	0,16	25,64
	Раствор кека	44,73	135,57	0,006	0,97
	Сухой кек	320,93	0,05	0,15	24,67
	Итого (раствор)	3470,42	135,57	0,47	75,33
	Итого (спек)	346,98	0,18	0,62	100,00
№4 Руда : сульфат алюминия	Фильтрат	3609,02	73,78	0,27	38,52
	Влажный кек, в т.ч.:	383,37	0,11	0,42	61,48
	Раствор кека	46,71	73,78	0,003	0,50
	Сухой кек	336,66	0,13	0,42	60,98
	Итого (раствор)	3655,73	73,78	0,27	39,02
	Итого (спек)	365,74	0,19	0,69	100,00
№5 Руда : сульфат магния	Фильтрат	3572,21	95,80	0,34	50,57
	Влажный кек, в т.ч.:	375,31	0,09	0,33	49,43
	Раствор кека	44,12	95,80	0,004	0,62
	Сухой кек	331,19	0,10	0,33	48,81
	Итого (раствор)	3616,33	95,80	0,35	51,19
	Итого (спек)	361,90	0,19	0,68	100,00
№6 Руда : сульфат калия	Фильтрат	3534,69	155,66	0,55	82,08
	Влажный кек, в т.ч.:	380,27	0,03	0,12	17,92
	Раствор кека	48,24	155,66	0,008	1,12
	Сухой кек	332,03	0,03	0,11	16,80
	Итого (раствор)	3582,93	155,66	0,56	83,20
	Итого (спек)	358,46	0,19	0,67	100,00
№7 Руда : сульфат натрия	Фильтрат	3507,94	114,07	0,40	62,24
	Влажный кек, в т.ч.:	372,35	0,07	0,24	37,76
	Раствор кека	43,09	114,07	0,005	0,76
	Сухой кек	329,26	0,07	0,24	37,00
	Итого (раствор)	3551,03	114,07	0,41	63,00
	Итого (спек)	355,23	0,18	0,64	100,00

По результатам проведения серии опытов с различными сульфатизирующими агентами построена диаграмма, представленная на рисунке 3.1. Температуры плавления веществ, используемых в качестве сульфатизирующих агентов представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 — Температура плавления сульфатизирующих агентов

Формула	Вещество	Температура плавления, °С
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Сульфат алюминия 18-ти водный	700
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Сульфат магния 7-ми водный	1137
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Гипс 2-х водный	1450
$Na_2SO_4$	Сульфат натрия	883
$K_2SO_4$	Сульфат калия	1069

Из общей тенденции преобладания извлечения над содержанием сульфат-иона выбиваются показатели по извлечению лития при спекании с сульфатом натрия и алюминия, что связано с температурой начала плавления и, как следствие, образования стеклообразной фазы, которая является препятствием для доступа выщелачивающего агента ( $H_2O$ ) к поверхности выщелачиваемого вещества.

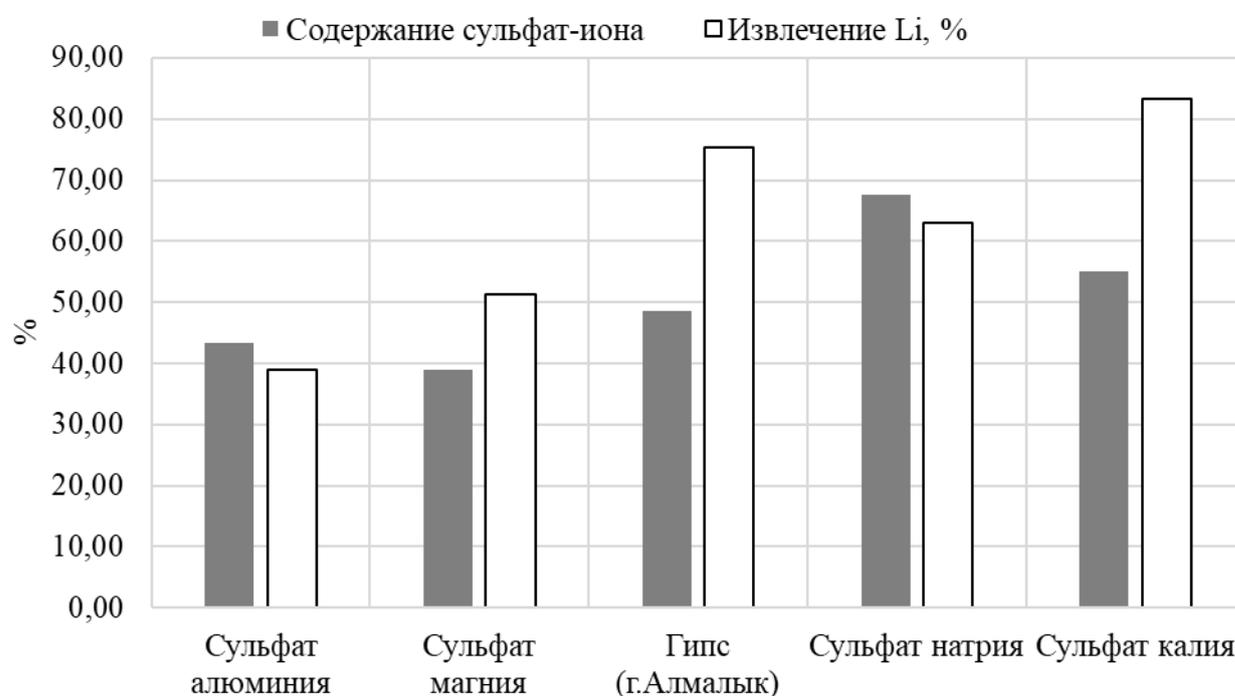


Рисунок 3.1 — Диаграмма показателя извлечения лития в зависимости от сульфатизирующего агента

На диаграмме можно наблюдать общую зависимость содержания сульфат-иона в выщелачивающем агенте от степени выщелачивания лития.

По результатам проведения исследований и анализа графических материалов можно сделать вывод о нецелесообразности использования сульфата алюминия в качестве сульфатизирующего агента ввиду относительно низкой температуры плавления, которой недостаточно для протекания реакции сульфатизации.

Наибольшее извлечение на уровне 82,08% достигнуто при использовании в качестве сульфатизирующего агента сульфата калия. Гипс Алмалыкского химического завода показывает показатель извлечения на уровне 75,33%. Важным условием выбора агента является средство выщелачиваемых ионов к сорбционной смоле. В связи с этим применение сульфатов

калия и натрия менее предпочтительно в сравнении с гипсом. Учитывая стоимость использования и показатели извлечения, наиболее перспективно использование в качестве сульфатирующего агента гипсовые отвалы.

#### 4.2 Опыты спекания руды с гипсом Алмалыкского химического завода

С целью определения оптимальных дозировок гипса в шихте и температуры спекания были проведены соответствующие серии опытов. Варьировались температура и количественный состав компонентов шихты. Во всех сериях опытов время выдержки при достижении заданной температуры было равным 2 часа. Крупность исходной руды, гипса и помола спека 100% класса -0,1 мм. Соотношение Т:Ж=1:10. Исследования по спеканию проводились на технологической пробе по схеме, представленной на рисунке 3.2.

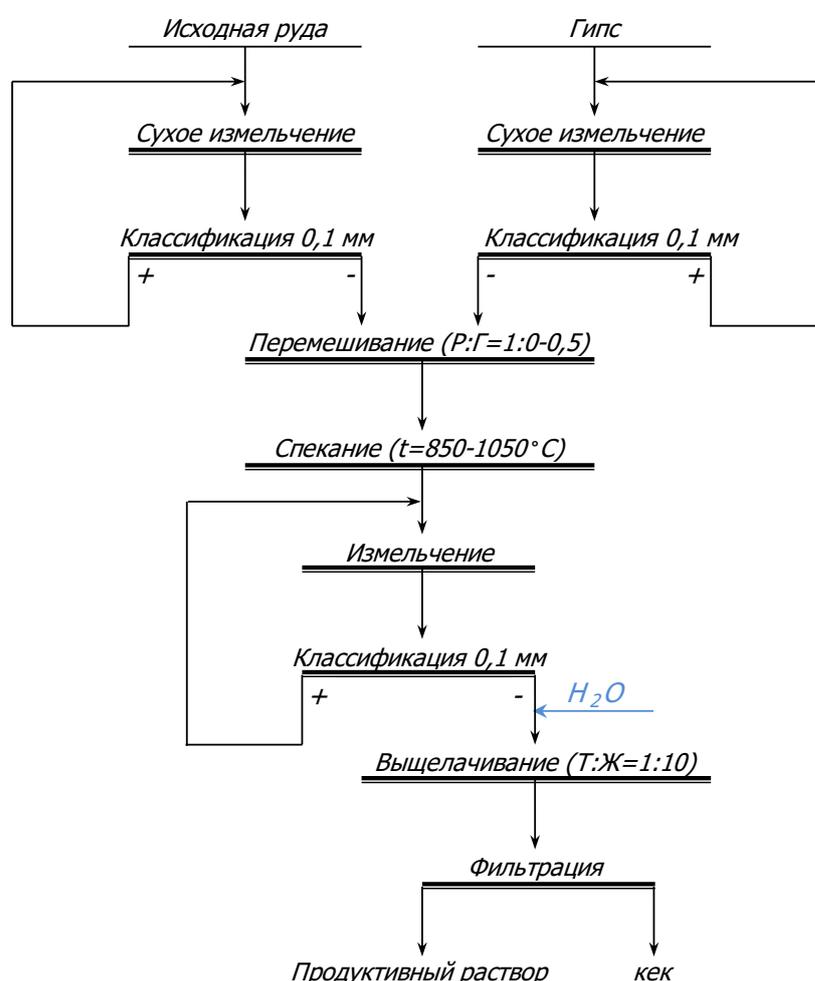


Рисунок 3.2 — Схема проведения опытов по спеканию при различных соотношениях компонентов шихты и температуры

Показатели извлечения лития по выполненным сериям опытов с различными весовыми соотношениями компонентов шихты и различных температурах представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 — Показатели извлечения лития при различном соотношении компонентов шихты и температуре спекания

Температура спекания, °С	Соотношения руда : гипс, %					
	1:0	1:0,1	1:0,2	1:0,3	1:0,4	1:0,5
850	29,19	46,54	58,22	74,34	71,39	68,93
900	29,46	48,65	62,35	79,25	75,82	70,34
950	30,05	56,87	75,28	92,49	87,62	83,44
1000	30,13	48,45	63,46	81,02	76,21	72,70
1050	29,96	45,88	59,09	76,60	75,24	71,24

Как видно из таблицы 3.9, оптимальным соотношением руда:гипс в шихте является 1:0,3. Увеличение расхода гипса до 0,4 начинает оказывать отрицательное влияние на результаты спекания. Изменение соотношения руда:гипс в сторону снижения количества сульфатизирующего агента заметно ухудшает результаты вскрытия. Наибольшее извлечение на уровне 92,49% удалось достигнуть при температуре 950°С и соотношении руда:гипс равным 1:0,3. Оптимальной температурой спекания шихты следует считать 950°С. При увеличении температуры свыше 1050°С начинается образование волластонита, что препятствует доступу выщелачивающего агента к целевому компоненту. На рисунке 3.3 представлены графики зависимости извлечения лития от температуры и соотношения гипса к руде.

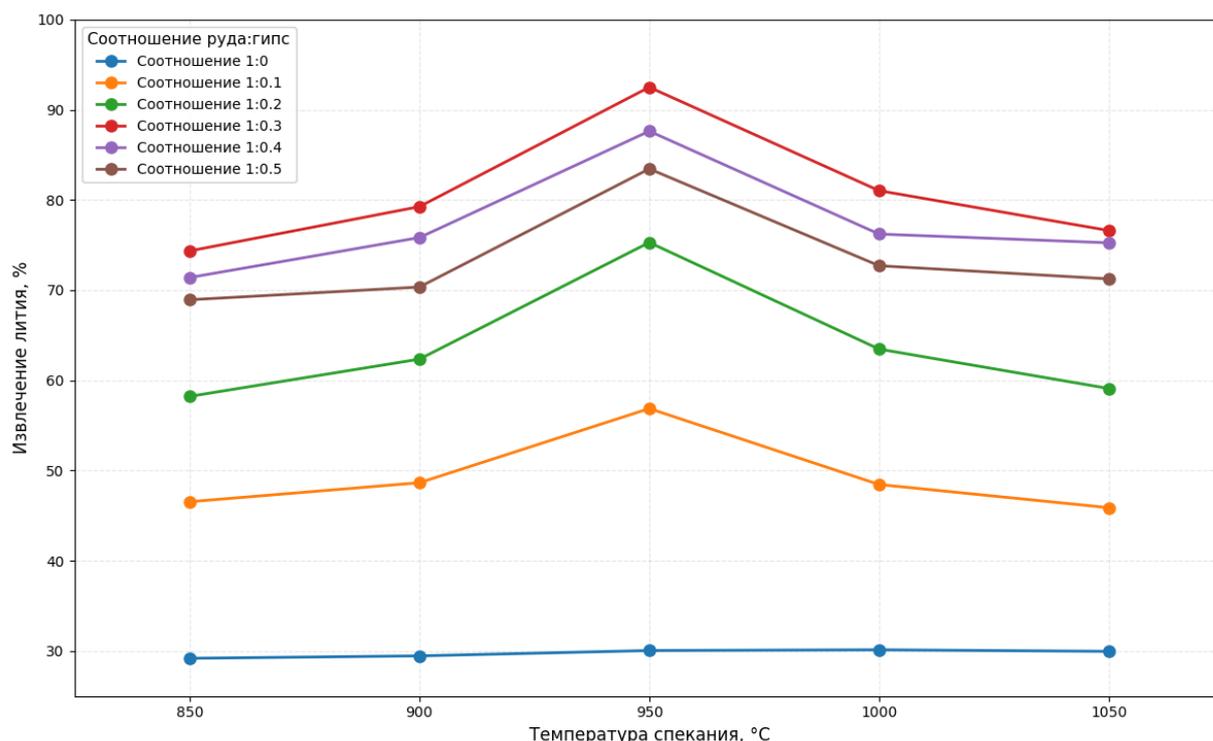


Рисунок 3.3 — Графики зависимости извлечения лития при различных соотношениях компонентов шихты и температуры

Для уточнения результатов был проведен укрупненный опыт на навеске шихты 24,3 кг, составленной из технологической пробы руды 18,7 кг и гипса – 5,6 кг. Спекание проводилось в печи с внутренним обогревом в течение 1 часа при температуре 950°С. Среднее содержание

$\text{Li}_2\text{O}$  в шихте составило 0,41%. Снижение извлечения лития при увеличении дозировки гипса вероятно связано с образованием волластонита, препятствующего выщелачиванию лития [163].

Получено спека 21,165 кг (выход 87,1%) с содержанием  $\text{Li}_2\text{O} = 0,47\%$ . Вскрытие по литию составило 90,98%.

#### 4.3 Изучение кинетики выщелачивания лития

Для определения оптимального времени контактирования воды со спеком была проведена серия опытов по определению кинетики выщелачивания спека шихты руды и гипса в соотношении 1:0,3 при температуре 25, 50 и 90°C, со скоростью вращения верхнеприводной лопастной мешалки 180 об/мин и соотношению Т:Ж=1:10. Результаты проведения опытов представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 — Кинетика выщелачивания

Время выщелачивания, мин	Температура выщелачивания, °C		
	25	50	90
0	0,00	0,00	0,00
15	46,74	56,57	73,86
30	74,32	83,91	89,66
45	88,89	91,57	91,01
60	91,26	91,64	91,48
75	91,41	91,52	91,13
90	91,48	91,46	91,12
105	91,49	91,14	91,32
120	91,49	91,35	91,89

На рисунке 3.4 представлен график зависимости извлечения лития от температуры при различных температурах.

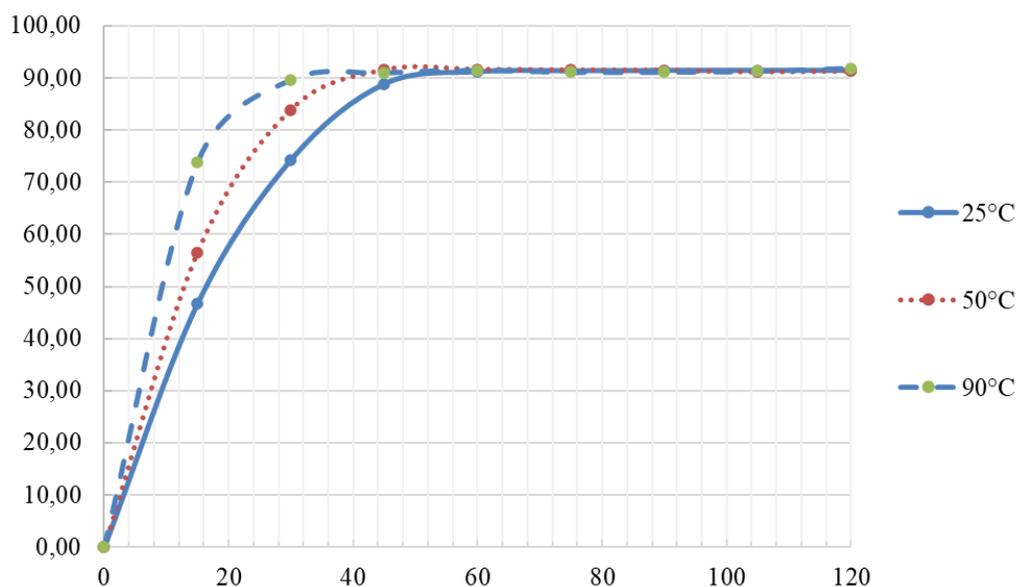


Рисунок 3.4 — График зависимости извлечения лития от времени при различной температуре

На основании результатов проведенных экспериментов и анализа графических материалов можно сделать вывод об оптимальном времени выщелачивания в 1 час. При температуре 90°C отмечается наибольшая скорость выщелачивания. При промышленной реализации горячий спек будет разгружаться в чаны выщелачивания, что будет увеличивать температуру при выщелачивании. Для лабораторных экспериментов достаточно 1 часа для обеспечения максимальной степени выщелачивания.

#### 4.4 Изучение влияния крупности помола на извлечение лития

С целью определения оптимальной крупности измельчения спека была проведена серия опытов с выщелачиванием спека соотношения шихты руда:гипс=1:0,3 с выходом 100% класса - 0,5; 0,25; 0,1 и 0,040 мм. Компоненты шихты перед спеканием были доведены до соответствующего класса крупности. Сводная таблица по результатам проведения опытов представлена в таблице 3.11.

Таблица 3.11 — Сводная таблица по опытам при различной крупности измельчения спека

Крупность помола спека, мм	Продукт	Извлечение Li, %	Температура спекания, °C	Время выдержки в печи, ч
0,040	Раствор	95,09	950	2,0
	Кек	4,91		
0,1	Раствор	92,26		
	Кек	7,74		
0,25	Раствор	84,54		
	Кек	15,46		
0,5	Раствор	76,03		
	Кек	23,97		

Как видно из сводной таблицы 3.11 по результатам опытов по выщелачиванию, при различной крупности наибольшее извлечение при выщелачивании обеспечивается при выходе 100% класса -0,040 мм. Применение гипса в качестве сульфатизирующего агента обеспечивает максимальное извлечение в раствор на уровне 95,09%, против первоначальных 90,98% (укрупненный опыт) при аналогичных условиях, но другой крупности компонентов шихты для спекания и помола спека перед выщелачиванием (100% менее 100 мкм).

Для описания влияния размера частиц используем модель сокращающегося ядра с учетом диффузионных и химических ограничений:

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \cdot S \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot (1 - X)^n \quad (1)$$

где  $X$  — степень превращения,  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $S$  — удельная поверхность частиц,  $E_a$  — энергия активации ( $\sim 85-100$  кДж/моль для полилитонита),  $n$  — порядок реакции ( $\sim 1,5-2$  для силикатов).

Зависимость удельной поверхности от размера сферических частиц:

$$S = \frac{6}{\rho \cdot d_p} \quad (1)$$

где:  $\rho$  — плотность ( $\sim 2.8$  г/см<sup>3</sup> для полилитонита),  $d_p$  — средний диаметр частиц.

Эмпирическая корреляция для реальных порошков:

$$S_{real} = \frac{C}{\sqrt{d_p}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

где  $C$  для гипса = 0,5-2,0

Влияние на скорость процесса оценивается уравнением подставляя  $S$  в уравнение скорости:

$$\frac{dX}{dt} \propto \frac{1}{\sqrt{d_p}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

Интегральная форма для времени реакции  $t$ :

$$t \propto d_p^{0,5} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

Критический размер частиц для полного протекания реакции за время  $t_{opt}$ :

$$d_p^{crit} = \left( \frac{t_{opt}}{A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \right)^2 \quad (1)$$

где  $A$  — технологическая константа ( $\sim 10^{-5}$  для гипса).

Оптимизационная модель для минимизации затрат:

$$C_{total} = C_{grind}(d_p) + C_{react}(t(d_p)) \rightarrow \min \quad (1)$$

где:  $C_{grind} \propto d_p^{-3}$  — стоимость помола,  $C_{react} \propto t(d_p)$  — стоимость спекания

Оптимум достигается при  $d=75-125$  мкм. Экспериментальные данные хорошо описываются модифицированным уравнением Гинстлинга-Браунштейна:

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = \frac{k_0 \cdot t}{\sqrt{d_p}} \quad (1)$$

где  $k_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1} \cdot \mu\text{м}^{0,5}$

График этой зависимости позволяет прогнозировать извлечение лития для разных фракций. Для промышленной реализации способа рекомендуется оптимальный размер 80-100 мкм при допустимом диапазоне 50-150 мкм. Данная модель подтверждается экспериментами, где уменьшение размера частиц с 500 до 40 мкм повышает извлечение лития с 76,03% до 95,09% при 950°C. На рисунке 3.5 представлены графики зависимости степени превращения от времени при различном помоле.

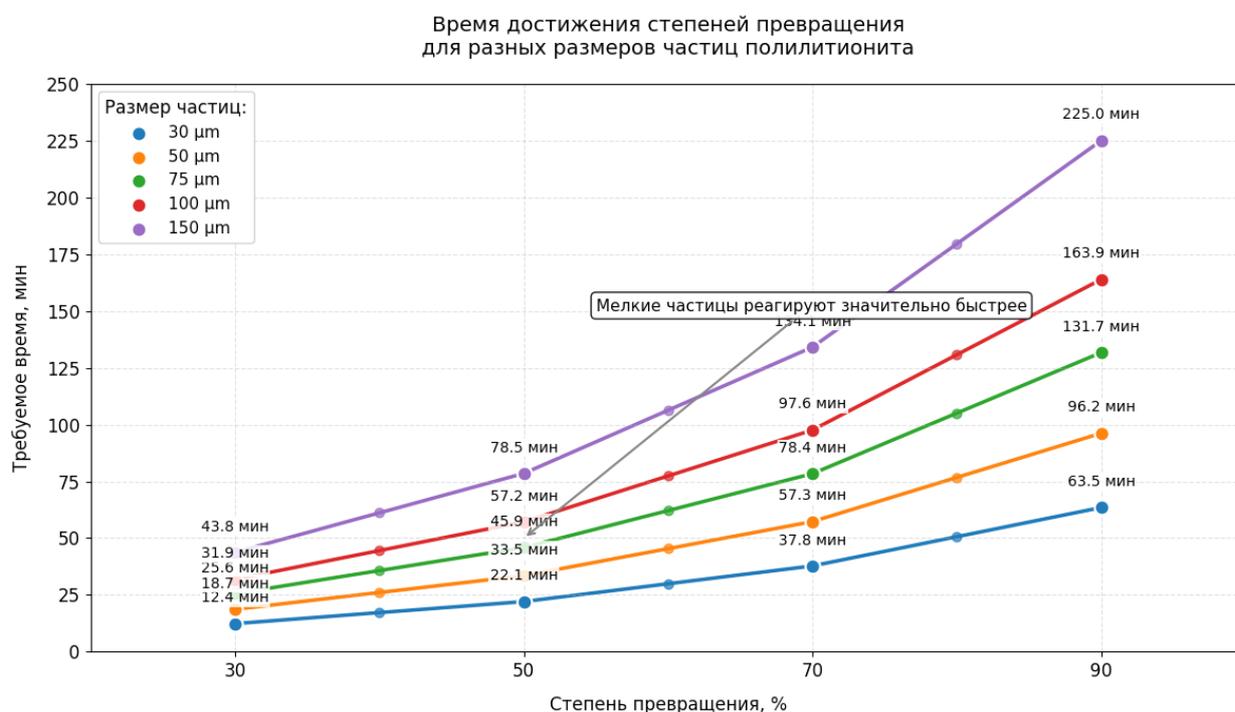


Рисунок 3.5 — Графики зависимости степени сульфатизации от крупности помола

Таким образом, оптимальной крупностью подготовки компонентов (руда, гипс) для спекания является 100% класса менее 100 мкм как баланс между затратами на измельчение и кинетикой сульфатизации.

#### 4.5 Термодинамические параметры спекания литийсодержащей руды с гипсом

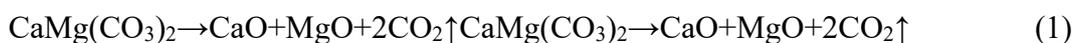
Для изучения влияния температуры было проведено моделирование процесса с помощью программного обеспечения.

Основные реакции при спекании (950°C):

Стадия 1. Разложение компонентов (500-800°C). Дегидратация гипса:



Разложение доломита:



Стадия 2. Основные реакции (800-950°C). Сульфатизация лития:



Взаимодействие с кварцем:



Стадия 3. Побочные реакции (900-950°C). Образование анортита:



Частичное разложение CaSO<sub>4</sub>:



Термодинамические параметры Энергии Гиббса реакций ( $\Delta G^\circ$  при 950°C): сульфатизация лития: -285 кДж/моль, образование волластонита: -89 кДж/моль, разложение гипса: +48 кДж/моль (эндотермическая). Тепловой баланс: общие энергозатраты: ~1.8-2.2 МДж/кг шихты, температура начала интенсивных реакций: 850°C. Ожидаемый состав спеков представлен в таблице 3.12.

Таблица 3.12 — Ожидаемый состав спека

Фаза	Содержание (%)	Растворимость в воде
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,8-5,2	Высокая
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,9-2,1	Высокая
CaSiO <sub>3</sub>	55-60	Нерастворим
MgSiO <sub>3</sub>	10-12	Нерастворим
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	8-10	Нерастворим
Остаточный SiO <sub>2</sub>	5-7	Нерастворим

Прогнозируемый TGA-DTA (термогравиметрический и дифференциальный термический) профиль (рисунок 3.6) для спекания руды с гипсом (950°C) представлен в виде значений, представленных с таблицами 3.13-3.24. Условия моделирования: полилитийнит (12,85%), доломит (25,49%), кварц (61,66%), по причине схожей реакционной способности остальных

компонентов руды, гипс в соотношении к руде 1:0,3. Температурный режим: 25-1000°C (10°C/мин, воздушная атмосфера), тонкий помол (<100 μm)

Таблица 3.13 — TGA профиль спекания руды с гипсом

Темп. диапазон (°C)	Потеря массы (%)	Процесс
25-200	5,1	Сушка и дегидратация гипса: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$
450-750	11,2	Разложение доломита: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2\uparrow$
800-950	2,3	Разложение $\text{CaSO}_4$ (частичное): $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_3\uparrow$
Итого	18,6	

Таблица 3.14 — DTA профиль спекания руды с гипсом

Пик (°C)	Тип	$\Delta H$ (Дж/г)	Процесс
125	Эндо	58	Эндотермический - плавление кристаллизационной воды в гипсе
158	Эндо	210	Дегидратация гипса
720	Эндо	480	Разложение доломита
890	Экзо	320	Образование силикатов ( $\text{CaSiO}_3$ , $\text{MgSiO}_3$ )
925	Эндо	85	Частичное разложение $\text{CaSO}_4$

Прогнозируемый TGA-DTA профиль спекания руды с гипсом (950°C)

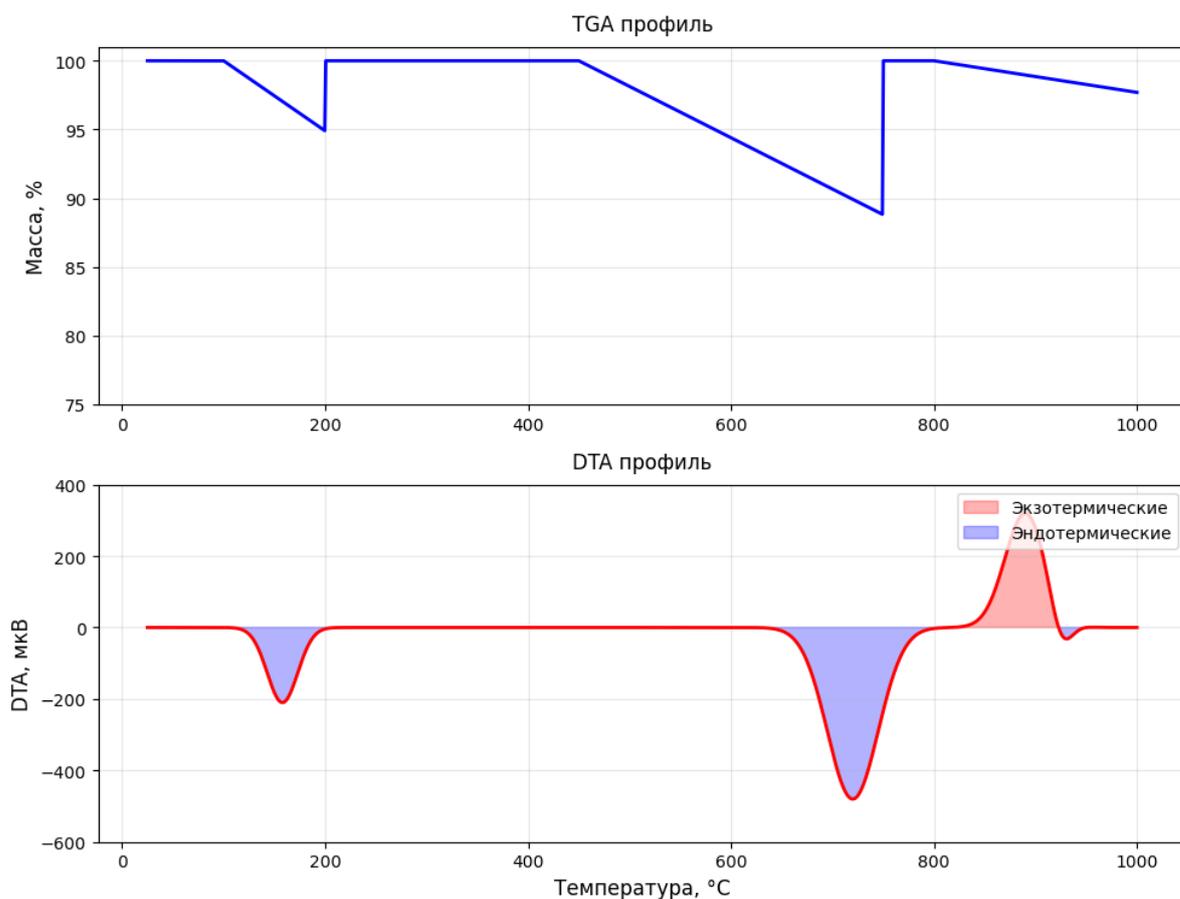


Рисунок 3.6 — Термогравиметрический и дифференциальный термический графики для спекания руды с гипсом

Интерпретация результатов обращает внимание на ключевые температурные точки: 158°C - Резкая потеря массы (5,1%) + эндотермический пик → дегидратация гипса. 720°C - основная потеря массы (11,2%) → разложение доломита. 890°C - экзотермический эффект без потери массы → кристаллизация силикатов. 925°C - Слабая эндотермическая реакция → частичное разложение CaSO<sub>4</sub>. Двойной пик дегидратации (125°C и 158°C) характерен для гипса. Широкий экзотермический пик (850-900°C) свидетельствует о сложных твердофазных реакциях.

#### 4.6 Выводы по разделу 4

В результате проведенных исследований по выбору оптимального сульфатизирующего агента для вскрытия руды Шавазсайского месторождения методом обжига установлено, что наиболее эффективным агентом является гипс (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) Алмалыкского химического завода. Сравнительный анализ различных сульфатов (алюминия, магния, натрия, калия) показал, что сульфат калия обеспечивает извлечение лития 82,08%, однако его применение ограничено из-за высокой стоимости и сложностей последующей сорбционной очистки. Гипс демонстрирует лучший баланс между технологичностью, доступностью и экономической целесообразностью, особенно с учетом его происхождения в виде отходов производства.

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%, что подтверждено укрупненным экспериментом с навеской 24,3 кг, где выход составил 90,98%. Повышение температуры выше 950°C приводит к образованию нерастворимых фаз (анортита, волластонита), препятствующих доступу выщелачивающего агента к целевым компонентам, увеличение доли гипса свыше 0,3 также негативно влияет на технологические показатели.

Изучение кинетики 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 кинетикой 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.

Таким образом, использование гипса в качестве сульфатирующего 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.

## 5 Переработка продуктивного литийсодержащего раствора методом сорбции

### 5.1 Методики проведения экспериментов по сорбции

В лабораторную сорбционную колонку (см. рис. 4.2–4.3) загружают расчетный объем сорбента, предварительно переведенного в ионную форму, соответствующую промышленным условиям эксплуатации. Литийсодержащий рабочий раствор подают в колонку восходящим потоком (снизу вверх) с постоянной скоростью. Установка колонки выполняется строго вертикально для обеспечения равномерного распределения потока. Скорость подачи раствора в течение всего опыта постоянна и рассчитывается по формуле (4):

$$V_p = q/\beta \ln(C_{исх}/C_{сбр}) \quad (4)$$

где  $q$  – количество сорбента в колонке, мл

Время начала подачи раствора фиксируется в рабочем журнале. Раствор, выходящий из колонки, через определенное время анализируется на содержание в нем лития и других примесных компонентов. Пробы разовые, при этом отбирается минимальное количество раствора, необходимое для анализа. Проведение сорбции прекращается, если концентрация лития в растворе на выходе из колонки будет равна  $C_{исх}$ .

Концентрация лития и примесных элементов в смоле определяется по балансу приход-расход исходного и выходного растворов. Точки концентраций лития и конкурирующих ионов, полученные в результате анализов в выходном растворе, наносятся на график зависимости  $C_p=f(t\text{-время сорбции})$ . В результате получается «выходная кривая» сорбции (рисунок 4.1).

Для того чтобы определить значение кинетического коэффициента  $\beta$  для заданной системы сорбции, следует воспользоваться формулой (5):

$$\beta = \Delta t/K_k \ln(C_{исх}/C_{сбр}) \quad (5)$$

где  $C_{сбр}$  – сбросная концентрация элемента в растворе, мг/л,  $C_{исх}$  – концентрация элемента в исходном растворе, мг/л,  $\Delta t$  – время между отбором последней и первой пробами раствора, час,  $K_k$  – коэффициент концентрирования

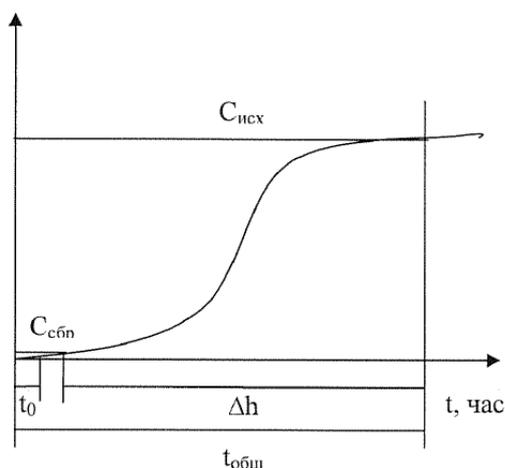


Рисунок 4.1 – Выходная кривая сорбции

Емкость сорбента по конкурирующим катионам, насыщенного в колонке при определении «выходной кривой» сорбции ( $E_{\max}$ ), следует считать более достоверной. После корректировки значения  $E_{\max}$  необходимо скорректировать и другие показатели, полученные при изучении кинетики сорбции ( $K_k$ ,  $\beta$ ,  $t_0$ ,  $\Delta h$ ,  $\Delta t$ ), которые будут использоваться в последующих расчетах. [165]

Коэффициент концентрирования по формуле (6):

$$K_k = \frac{E_{\max}}{C_{\text{исх}}} \quad (6)$$

где  $E_{\max}$  — максимальная емкость сорбента. мг/л.

Время образования ФРК (первая стадия сорбции -  $t_0$ ) можно определить по формуле (7):

$$t_0 = K_k \cdot \beta, \text{ час} \quad (7)$$

Время контакта сорбента в слое между концентрациями лития  $C_{\text{сбр}}$  и  $C_{\text{исх}}$  по формуле (8) составит:

$$\Delta t = k_k \cdot \beta \cdot \ln \frac{C_{\text{исх}}}{C_{\text{сбр}}}, \text{ час} \quad (8)$$

Для определения значения  $\Delta h$  (высота рабочего слоя сорбента) необходимо определить значение линейной скорости раствора  $W_L$ . Определим  $W_L$  в колонне по формуле (9):

$$W_L = \frac{Q}{N \cdot F} = \text{м/час} \quad (9)$$

где  $N$  - число колонн,  $F$  - площадь сечения одной колонны,  $Q$  – расход. Находим значение  $\Delta h$  по формуле (10):

$$\Delta h = W_L \cdot \beta \cdot \ln \frac{C_{\text{исх}}}{C_{\text{сбр}}}, \text{ м} \quad (10)$$

$h$  – высота насыщенного слоя сорбента, подлежащего выгрузке из колонны, определяется по формуле (11):

$$h = W_f \cdot T, \text{ м.} \quad (11)$$

где  $W_f = \frac{WL}{Kk}$  – линейная скорость движения ФРК,  $T$  – время между перегрузками смолы.

$h_{рез}$  – резервная высота слоя сорбента определяется по формуле (12):

$$h_{рез} = 0,15 \cdot \Delta h, \text{ м} \quad (12)$$

Общая высота слоя сорбента в колонне определяется по формуле (13):

$$H_c = \Delta h + h + h_{рез}, \text{ м.} \quad (13)$$

Методы математической обработки технологических параметров сорбции позволили решить задачи разделения близких по химическим свойствам элементов в промышленных масштабах. Главным звеном при разработке данного способа является методика проведения предварительных лабораторных исследований, которая состоит в следующем.

Для определения принципиальной возможности разделения элементов на одной и той же смоле необходимо получить формы выходных кривых сорбции этих элементов. В то же время «выходные» кривые сорбции следует считать корректными только в том случае, если они сформировались после времени образования ФРК. Для этого следует в каждом конкретном случае определять скорость подачи исходного раствора при его пропускании через слой смолы в лабораторной колонке.

Многие исследователи, не придавая этому особого значения, выбирают отношение ( $V_p:V_c$ ) произвольно (в большинстве случаев от 2 до 10), что приводит к искажению фактических форм «выходных» кривых, и как следствие, – ошибочным выводам при их последующей обработке.

Основываясь на вышесказанном, путем анализа изложенных выше представлений о механизме сорбции разработана формула (14), по которой для каждого случая можно определить максимально допустимую скорость подачи раствора в колонну при определении формы «выходных» кривых сорбции:

$$V_p \leq \frac{q}{\beta \cdot \ln \frac{c_{исх}}{c_{сбр}}}, \text{ л/час} \quad (14)$$

где  $q$  – количество сорбента в колонке, л.

Перед тем, как определить формы «выходных» кривых сорбции, необходимо знать значение коэффициента  $\beta$ , т.е., кинетического коэффициента сорбции того элемента, который

следует максимально выделить из раствора. Поэтому первым этапом исследований должно быть определение кинетических характеристик сорбции разделяемых элементов на выбранном сорбенте.

Экспериментальные работы выполнялись на установке, схематически изображенной на рисунках 4.2–4.3. Через колонку с предварительно насыщенным сорбентом, находящимся в равновесном состоянии, подавался десорбирующий агент — раствор серной кислоты концентрацией 30 г/л. Подача раствора осуществлялась восходящим потоком (снизу вверх) с постоянной скоростью, соответствующей 2 объемам сорбента в час. Температурный режим процесса поддерживался в диапазоне 20–25°C.

На выходе из колонки, начиная с момента старта подачи десорбента, проводился отбор точечных проб раствора для анализа содержания лития и конкурирующих катионов. Десорбционный цикл завершался при достижении концентрации примесных катионов в элюате уровня ниже 20 мг/л, что фиксировалось в ходе последнего отбора пробы.

На основе полученных экспериментальных данных строилась выходная кривая десорбции, позволяющая определить ключевые технологические параметры для масштабирования процесса: время десорбции ( $\Delta t_{\text{дес}}$ ) — интервал, в течение которого концентрация конкурирующих компонентов снижается от максимального значения ( $C_{\text{мах}}$ ) до целевого уровня ( $C_{\text{кон}} < 20$  мг/л); концентрация катионов в десорбате — рассчитывается по формуле (15), учитывающей кинетические и равновесные характеристики системы.

- концентрация конкурирующего катиона в десорбате определяется по формуле (15):

$$C_{\text{т.р.}} = 0,7 C_{\text{мах}}, \text{ г/л} \quad (15)$$

- выход десорбата (часовой поток)  $V_{\text{т.р.}}$ , м<sup>3</sup>/час определяется по формуле (16):

$$V_{\text{т.р.}}/V_{\text{сорб.}} = (E_{\text{нас}} - E_{\text{ост}})/C_{\text{т.р.}} \quad (16)$$

где  $E_{\text{нас}}$  — емкость насыщенного сорбента по конкурирующему катиону, г/л,  $E_{\text{ост}}$  — остаточная емкость сорбента по примесному катиону после десорбции, г/л,  $V_{\text{сорб.}}$  — часовой поток сорбента, м<sup>3</sup>/час

- значение кинетического коэффициента десорбции определяется по формуле (17):

$$\beta_{\text{дес}} = \Delta t_{\text{дес}}/K_p \ln(C_{\text{мах}}/C_{\text{кон}}) \quad (17)$$

где  $K_p$  — коэффициент распределения примесных катионов  $K_p = E_{\text{нас}}(\text{г/л})/C_{\text{мах}}(\text{г/л})$ .

Зная значения  $\beta_{\text{дес}}$  и  $K_p$  можно определить время десорбции по формуле (18):

$$\Delta t_{\text{дес}} = K_p \beta_{\text{дес}} \ln(C_{\text{мах}}/C_{\text{кон}}), \text{ час} \quad (18)$$

А также линейную скорость движения «фронта» десорбции по формуле (19):

$$W_f = W_L / K_p, \text{ м/час} \quad (19)$$

- высоту рабочего слоя сорбента по формуле (20):

$$\Delta h = \beta_{\text{дес}} W_L \ln(C_{\text{max}} / C_{\text{кон}}), \text{ м} \quad (20)$$

## 5.2 Выбор сорбента для исследований

Ионообменные смолы занимают лидирующее положение среди ионитов благодаря своей универсальности и широкому применению. Их структурная основа (матрица) представляет собой трёхмерную сетку, образованную высокомолекулярными углеводородными цепями с включением бензольных колец. На определённых участках этой сетки закреплены ионогенные группы, способные к диссоциации, в результате которой формируются фиксированные ионы, связанные с матрицей, и подвижные противоионы, перемещающиеся в порах структуры.

Матрица смолы обладает гидрофобными свойствами — например, полистирол, выступающий основой многих ионитов, не растворяется в воде. Введение в её состав гидрофильных активных групп превращает смолу в полиэлектролит, способный к набуханию. Этот процесс сопровождается увеличением объёма смолы за счёт проникновения молекул воды в её гранулы, однако степень набухания ограничивается наличием поперечных химических связей в матрице.

Ключевые характеристики синтетических ионообменных смол определяются тремя факторами: типом и количеством активных групп, а также архитектурой матрицы, особенно плотностью поперечных связей. Полная ёмкость ионита напрямую зависит от числа активных групп, тогда как степень набухания, влияющая на подвижность противоионов и скорость ионообменных реакций, регулируется соотношением между ёмкостью и плотностью поперечных связей. Размер пор варьируется от долей нанометра (при высокой плотности связей) до сотен нанометров (при их минимальном количестве). Архитектура матрицы также определяет химическую и термическую стабильность смолы, что критически важно для её эксплуатационного ресурса.

Классификация катионитов по кислотности основывается на типе активных групп и их константе ионизации ( $K_i$ ):

– Сильнокислотные катиониты содержат сульфогруппы ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) с  $K_i = 10^{-1}$ – $10^{-2}$ , что обеспечивает их работу во всём диапазоне pH. Наибольшей активностью обладают группы, интегрированные в бензольные кольца.

– Среднекислотные смолы включают фосфоновые группы ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) с  $K_i = 10^{-5}$ – $10^{-6}$ , эффективные при pH = 2–14.

– Слабокислотные иониты с карбоксильными группами ( $-\text{COOH}$ ,  $K_{\text{и}} = 10^{-6}-10^{-8}$ ) функционируют в щелочной среде ( $\text{pH} = 5-14$ ), но отличаются низкой селективностью.

– Очень слабокислотные смолы содержат фенольные ( $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ ) или сульфгидрильные ( $-\text{SH}$ ) группы с  $K_{\text{и}} = 10^{-10}-10^{-12}$ , активирующиеся только в сильнощелочных растворах ( $\text{pH} = 9-14$ ).

Таким образом, выбор конкретного типа ионообменной смолы определяется требуемыми условиями процесса, включая  $\text{pH}$  среды, селективность к целевым ионам и устойчивость к температурным или химическим воздействиям. Иониты с малой основностью в щелочной, а некоторые в нейтральной среде теряют протон ( $\text{H}^+$ ) и превращаются в незаряженные аминогруппы по формуле (21):

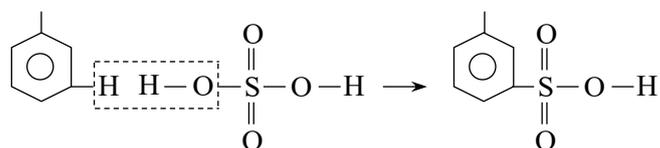


Вследствие указанных факторов происходит сужение рабочего диапазона  $\text{pH}$  при параллельном снижении избирательности ионитов. Характер закрепленных ионогенных групп не только определяет кислотно-основные свойства материала, но и существенно влияет на установление ионообменного равновесия, которое в значительной степени зависит от силы электростатического взаимодействия между фиксированными ионами матрицы и подвижными противоионами. Например, иониты, содержащие сульфогруппы ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), демонстрируют повышенное сродство к ионам серебра ( $\text{Ag}^+$ ) по сравнению с другими одновалентными катионами, тогда как материалы с карбоксильными группами ( $-\text{COOH}$ ) проявляют выраженное предпочтение к ионам щелочноземельных металлов и водорода.

Особенно высокая избирательность наблюдается у ионитов с активными группами, способными к формированию внутрикомплексных (хелатных) соединений, что характерно для взаимодействия с тяжелыми многовалентными металлами. Уровень селективности материала коррелирует со степенью диссоциации или растворимости соответствующих мономерных соединений: низкая диссоциация карбоновых кислот, малая растворимость солей щелочноземельных металлов с карбоновыми кислотами, а также слабая диссоциация хелатов тяжелых металлов способствуют усилению избирательности.

Контроль свойств ионитов достигается за счет варьирования типа и количества фиксированных ионогенных групп, а также архитектуры полимерной матрицы, включая плотность поперечных сшивок. Процесс синтеза ионообменных смол предполагает создание трехмерной углеводородной сети с иммобилизованными активными группами. Введение сульфогрупп, например, осуществляется путем обработки матрицы концентрированной серной кислотой, что приводит к сульфированию ароматических колец в структуре полимера.

Таким образом, проектирование ионообменных материалов требует учета взаимосвязи между химическим строением активных центров, параметрами матрицы и целевыми условиями эксплуатации, что позволяет оптимизировать их характеристики для конкретных технологических задач. Сульфогруппу можно внести при обработке матрицы концентрированной серной кислотой:



Концентрированная серная кислота сама же является и обезвоживающим средством. Таким способом синтезируется катионит Tokem-160.

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 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ). К числу подходящих сорбентов относятся: сульфокатиониты сильнокислотного типа, фосфорнокислые катиониты средней кислотности, слабокислотные карбоксильные материалы, а также хелатные иминокарбоксильные смолы.

Селективность указанных ионитов к катионам описывается следующими закономерностями. Сульфокатиониты демонстрируют убывающее сродство в ряду  $\text{Fe}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$ . Для фосфорнокислых катионитов последовательность изменяется:  $\text{Fe}^{3+} > \text{H}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . Карбоксильные катиониты проявляют селективность в порядке  $\text{H}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ , тогда как иминокарбоксильные материалы ориентированы на связывание  $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ .

В рамках данного исследования рассматривается метод обратной сорбции, направленный на обогащение продуктивного раствора литием за счет удаления примесей. Критическим условием выбора сорбента является минимальное сродство его активных центров к ионам  $\text{Li}^+$  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 ( $\text{pH}=3,2$ ). Карбоксильные катиониты, функционирующие в щелочном диапазоне ( $\text{pH}=5-14$ ) и обладающие низкой константой

ионизации ( $K_i=10^{-6}-10^{-8}$ ), оказываются менее эффективными в сравнении с сульфокатионитами, сохраняющими активность при любых значениях pH. Это делает сульфокатиониты предпочтительным выбором для реализации технологии в заданных условиях.

С целью подбора оптимального сорбента были выбраны представители различных групп, представленных в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Сорбенты для исследования

Тип сорбента	Марка сорбента	Функциональные группы	Эффективный размер зерен	Рабочий диапазон pH
Сильнокислотный сульфокатионит	Токem 160	-SO <sub>3</sub> H	0,46	0-14
Слабокислотный карбоксильный катионит	Токem 200	-COOH	0,4-0,6	5-14
Среднекислотный фосфоновый катионит	Токem КФП	-PO(OH) <sub>2</sub>	0,3-0,7	2-14
Сульфофосфоновый катионит	Purolite S957	-(SO <sub>3</sub> H)PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	0,1-0,9	2-14
Иминокарбоксильный катионит	Axionit 3S	-N(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	0,4-0,6	5-14

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.

### 5.3 Лабораторная установка для проведения экспериментов по обратной сорбции лития

Экспериментальные работы осуществлялись на лабораторном комплексе, схема которого приведена на рисунках 4.2–4.3. Конфигурация установки включала буферные резервуары вместимостью 5 литров (поз. 1 и 4), обеспечивающие хранение и подачу реагентов, насосное оборудование перистальтического типа (поз. 2) с производительностью 100 мл/ч для создания постоянного потока жидкости, а также ионообменную колонку цилиндрической формы высотой 500 мм и внутренним диаметром 14 мм. Внутренний объем колонки заполнялся сорбентом в количестве 50 см<sup>3</sup>, формирующим рабочий слой высотой 400 мм. Геометрические параметры колонки и объем загрузки были подобраны для обеспечения оптимального контакта раствора с сорбентом при заданной скорости потока. Все компоненты системы соединялись в единый технологический контур, позволяющий моделировать условия промышленного процесса в лабораторном масштабе.

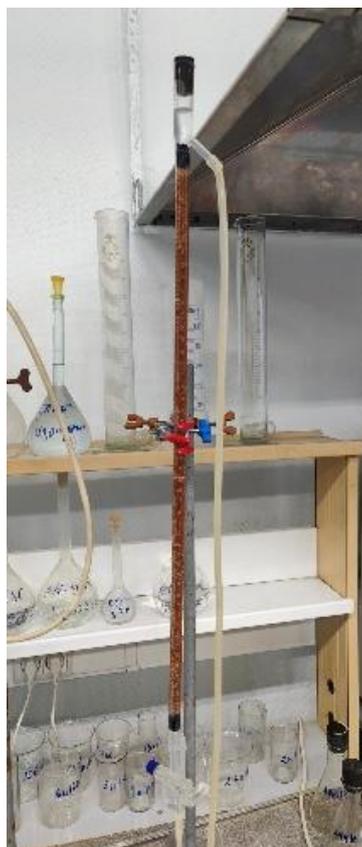


Рисунок 4.2 – Лабораторная сорбционная установка

Схема лабораторной установки представлена на рисунке 4.3.

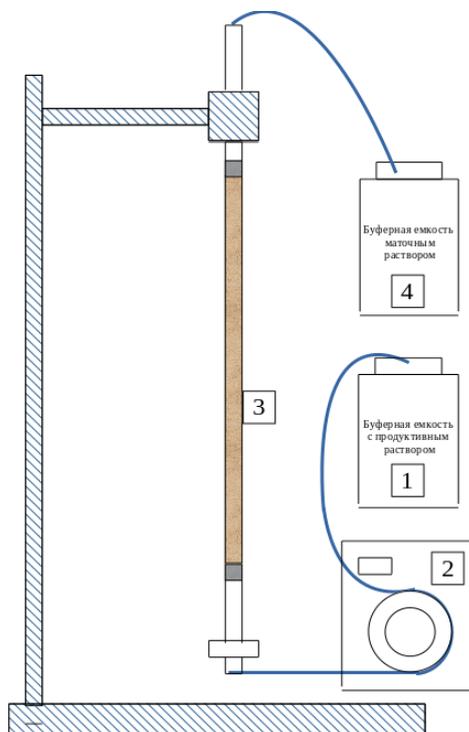


Рисунок 4.3 – Лабораторная колонка для изучения динамических процессов сорбции и регенерации сорбентов

1-буферная ёмкость с продуктивным раствором, 2- перистальтический насос, 3- лабораторная сорбционная колонка, 4 – буферная ёмкость маточных растворов

Продуктивный раствор из буферной емкости (поз. 1) направляется восходящим потоком в сорбционную колонку (поз. 3) с помощью перистальтического насоса (поз. 2), обеспечивающего постоянную скорость потока 100 мл/ч (соотношение  $V_{т.р.}/V_{см} = 2/1$ ). Температурный режим процесса соответствует лабораторным условиям (23°C). После прохождения через слой сорбента раствор аккумулируется в сборнике маточного раствора (поз. 4). Контрольные пробы отбираются на выходе из колонки через заданные временные интервалы для последующего анализа содержания целевых и примесных компонентов. Геометрия системы и параметры потока оптимизированы для моделирования условий, приближенных к промышленным, при сохранении масштабируемости результатов.

#### 5.4 Построение изотермических моделей сорбции лития

Для определения оптимальных моделей адсорбции при регрессии изотермических данных широко применяется метод линейной регрессии. Эти изотермы позволяют определить распределение адсорбированных веществ, оценить параметры адсорбционной системы и проверить соответствие теоретических моделей реальным процессам [93]. Для минимизации систематических погрешностей, возникающих при линеаризации изотерм, разработан ряд корректирующих функций. В рамках данного раздела кратко рассматриваются изотермы, наилучшим образом согласующиеся с экспериментальными результатами исследования.

Изотерма Генри, являющаяся фундаментальной моделью, предполагает прямую пропорциональность между количеством адсорбированного вещества и концентрацией катиона в растворе [83]. Эта зависимость справедлива для условий низких концентраций и давления, когда молекулы адсорбата изолированы на поверхности сорбента без взаимодействия друг с другом [24]. Равновесные концентрации адсорбата в жидкой фазе и адсорбированном состоянии связаны линейной зависимостью, выраженной уравнением (22):

$$COE = K_{HE}C_{равн} \quad (22)$$

где COE — количество адсорбата на сорбенте (мг/г);  $K_{HE}$  — константа адсорбции Генри,  $C_{равн}$  — равновесная концентрация адсорбата в растворе (мг/г).

Изотерма адсорбции Ленгмюра изначально разработана для описания процессов в газообразных и твердофазных системах, однако позднее стала ключевым инструментом для количественной оценки сорбционной ёмкости различных материалов [25]. Модель основывается на концепции динамического равновесия между скоростями адсорбции и десорбции, учитывая степень покрытия поверхности сорбента. Согласно теории, скорость адсорбции пропорциональна свободной площади поверхности, доступной для связывания молекул адсорбата, тогда как десорбция зависит от доли поверхности, занятой адсорбированными частицами [26]. Применительно к жидкофазным системам величина адсорбции в рамках модели Ленгмюра рассчитывается по уравнению (23):

$$COE = a_{\infty} \cdot \frac{K_{LE} \cdot C_{равн}}{1 + K_{LE} \cdot C_{равн}} \quad (23)$$

где  $a_{\infty}$  – предельная адсорбция по Ленгмюру, т. е. максимально возможное количество молей адсорбата, которое может адсорбироваться на единице массы твердого адсорбента с образованием мономолекулярного слоя, моль/г;  $K_{LE}$  – константа адсорбционного равновесия, л/моль;  $C_{равн}$  – равновесная концентрация адсорбата в растворе, моль/л. Константа Ленгмюра ( $K_{LE}$ ) может быть соотнесена с изменением площади поверхности и пористости адсорбента. Это означает, что большая площадь поверхности и объем пор приведут к более высокой загрузочной способности.

Построив график в координатах  $1/a=f(1/C)$ , находят величину  $1/a_{\infty}$  как отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, и рассчитывают величину предельной адсорбции  $a_{\infty}$ . Величину константы адсорбционного равновесия вычисляют из соотношения (24):

$$tg\alpha = \frac{1}{a_{\infty} \cdot K_{LE}} \quad (24)$$

где  $\alpha$  — угол наклона прямой к положительному направлению оси абсцисс.

Другой важной характеристикой изотермы Ленгмюра является безразмерная константа, называемая коэффициентом разделения ( $R_L$ ) [27]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_{LE} C_i} \quad (25)$$

В приведенном уравнении  $C_i$  представляет начальную концентрацию адсорбируемого вещества в растворе (мг/г). Параметр  $R_L$  определяет характер процесса: неблагоприятный ( $R_L > 1$ ), линейный ( $R_L = 1$ ), благоприятный ( $0 < R_L < 1$ ) или необратимый ( $R_L = 0$ ).

Изотерма Ленгмюра, базирующаяся на двух ключевых предпосылках [28], предполагает:

1. Гомогенность поверхности сорбента с равномерным распределением активных центров, обладающих идентичным сродством к адсорбату.
2. Формирование монослоя адсорбированных молекул при достижении равновесия. Модель нашла применение в исследованиях биосорбции, экологического мониторинга, ионного обогащения и других областях, связанных с адсорбционными явлениями.

В отличие от этого, изотерма Фрейндлиха [27], как эмпирическая модель, постулирует гетерогенность поверхности сорбента. Она описывает многослойную адсорбцию, при которой активные центры различаются энергией связывания. Первоначально занимают участки с наибольшей активностью, а затем — менее энергитически выгодные [29]. Распределение энергии центров подчиняется экспоненциальному закону. Линейная форма изотермы Фрейндлиха выражается уравнением (26):

$$COE = K_F \cdot C^{1/n} \quad (26)$$

где  $K_F$  — это сорбционная емкость (г/мг), а  $1/n$  — интенсивность адсорбции. Коэффициент  $1/n$  также показывает относительное распределение энергии и неоднородность участков адсорбата. Высокие значения  $n$  (в диапазоне от 1 до 10) указывают на высокую силу взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом [30].

Уравнение Еловича в дифференциальной форме выглядит следующим образом (27):

$$\frac{dq_e}{dt} = \alpha \exp(\beta q_e) \quad (27)$$

где  $q_e$  - количество адсорбированного вещества в момент времени  $t$ , а  $\alpha$  и  $\beta$  — постоянные величины. Эта кинетическая модель использовалась в различных областях исследований, представляя кинетику адсорбции. Интегральная форма этого уравнения выражается (27):

$$q_e = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (27)$$

Для расчета констант кинетической модели строится зависимость величины адсорбции  $q_e$  от натурального логарифма времени  $\ln(t)$ , на основе которой определяются параметры модели. Согласно литературным данным, такой подход применим для систем с гетерогенными адсорбционными поверхностями, где активные центры различаются по энергии связывания [34]. В тех же исследованиях показано, что при визуализации данных хемосорбции в координатах обратной скорости адсорбции  $(dq/dt)^{-1}$  от времени формируется сигмовидная кривая.

В основе уравнения Еловича лежит предположение о линейном возрастании энергии активации  $E_a$  с увеличением степени адсорбции  $q$  либо экспоненциальном уменьшении числа активных центров  $Nt$  в ходе процесса. Как следует из формулы (10), параметр  $\alpha$  соответствует начальной скорости адсорбции, когда множитель  $\exp(\beta q_e)$  приближается к единице. Это отражает условия, при которых поверхность сорбента максимально доступна для взаимодействия с адсорбатом до начала насыщения активных центров.

В ходе исследования статической ёмкости сорбента Tokem-160 в исходной  $H^+$ -форме по отношению к ионам лития из раствора  $Li_2CO_3$  ( $pH = 6,8$ ) были получены экспериментальные данные зависимости адсорбции ( $q$ , г/л смолы) от равновесной концентрации лития ( $C$ , мг/л) в диапазоне 5–500 мг/л, представленные в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Экспериментальные данные по определению статической ёмкости сорбента Tokem-160

№ опыта	Равновесная концентрация (C), мг/л	Адсорбция (q), г/л смолы
1	5	0,6
2	22	2,4
3	48	5,8
4	101	9,2
5	204	12,5
6	502	15,3

Максимальная ёмкость сорбента ( $q_{\max}$ ) не превысила 15,3 г/л смолы, что согласуется с теоретическими ожиданиями для сульфокатионитов. Для интерпретации механизма сорбции были применены три классические изотермические модели: Генри (линейная адсорбция при малых концентрациях), Ленгмюра (монослойная адсорбция на однородных центрах), Фрейндлиха (адсорбция на неоднородной поверхности).

Анализ моделей показывает, что изотерма Генри показала хорошее соответствие экспериментальным данным только в области низких концентраций ( $C < 50$  мг/л), что характерно для слабых физико-химических взаимодействий. Константа  $K_H = 0,12$  л/г отражает умеренную аффинность сорбента к литию в разбавленных растворах.

Изотерма Ленгмюра продемонстрировала наилучшее соответствие ( $R^2 > 0,98$ ) во всём диапазоне концентраций. Параметры модели:  $q_{\max} = 15,3$  г/л смолы (близко к паспортному значению 16 г/л,  $K_L = 0,08$  л/мг, что указывает на высокую энергию связывания ионов лития с сульфогруппами смолы. Это подтверждает монослойный механизм ионного обмена на однородных активных центрах.

Изотерма Фрейндлиха также удовлетворительно описывает данные ( $R^2 = 0,95$ ), но её параметры ( $K_F = 2,1$ ,  $n = 1,8$ ) свидетельствуют о некоторой неоднородности поверхности сорбента, вероятно, из-за наличия микропор или конкуренции с ионами  $H^+$ .

Для анализа данных была применена модель Еловича, которая описывает сорбцию на неоднородных центрах с изменяющейся энергией связывания. Линеаризация экспериментальных данных показала хорошее соответствие ( $R^2 = 0,96$ ), что свидетельствует о влиянии энергетической неоднородности поверхности сорбента. Параметры модели:  $k_E = 2,45$  г/л смолы,  $m = -3,12$ ,  $a = 0,18$  мг/г·мин,  $b = 0,41$  г/мг. Высокое значение  $b$  указывает на сильную зависимость скорости сорбции от степени заполнения поверхности, характерную для ионного обмена на сульфогруппах с разной доступностью. Модель Еловича дополняет картину, показывая, что даже при доминировании механизма Ленгмюра, существуют кинетические ограничения, связанные с неидеальностью структуры смолы.

На совмещённом графике, представленном на рисунке 4.4 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.

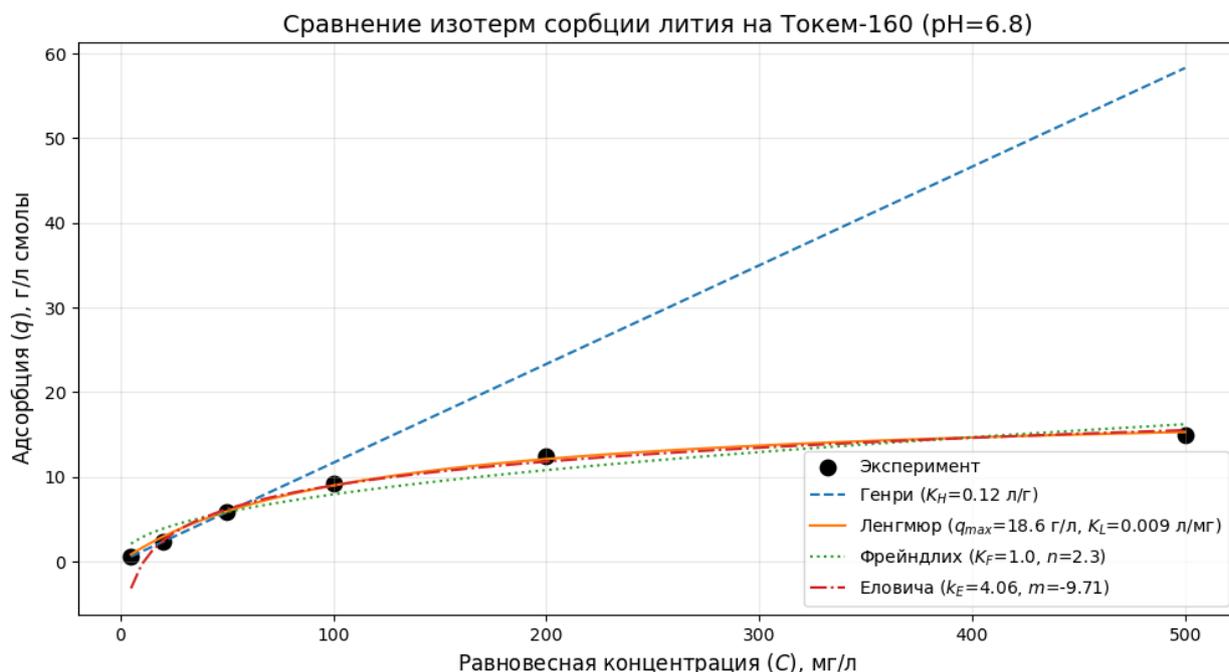


Рисунок 4.4 – Сопоставление экспериментальных данных сорбции лития на Токем-160 с изотермами Генри, Ленгмюра, Фрейндлиха и Еловича

Таким образом, сорбция лития на Токем-160 в Н-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  $q_{\max}=15.3$  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.

### 5.5 Экспериментальные исследования сорбции лития в динамических условиях

Исследование процесса сорбции в динамических условиях проводилось на установке, представленной на рисунке 4.5. В качестве исходного раствора использовался модельный раствор карбоната лития, концентрация лития 1,450 г/л, pH = 6,8.

Результаты насыщения сорбента литием представлены в таблице 4.3 и на рисунке 4.5.

В соответствии с методикой проведения работ, оптимальным соотношением потоков раствор/смола при насыщении литием является  $V_p/V_{см.} = 1/1$ .

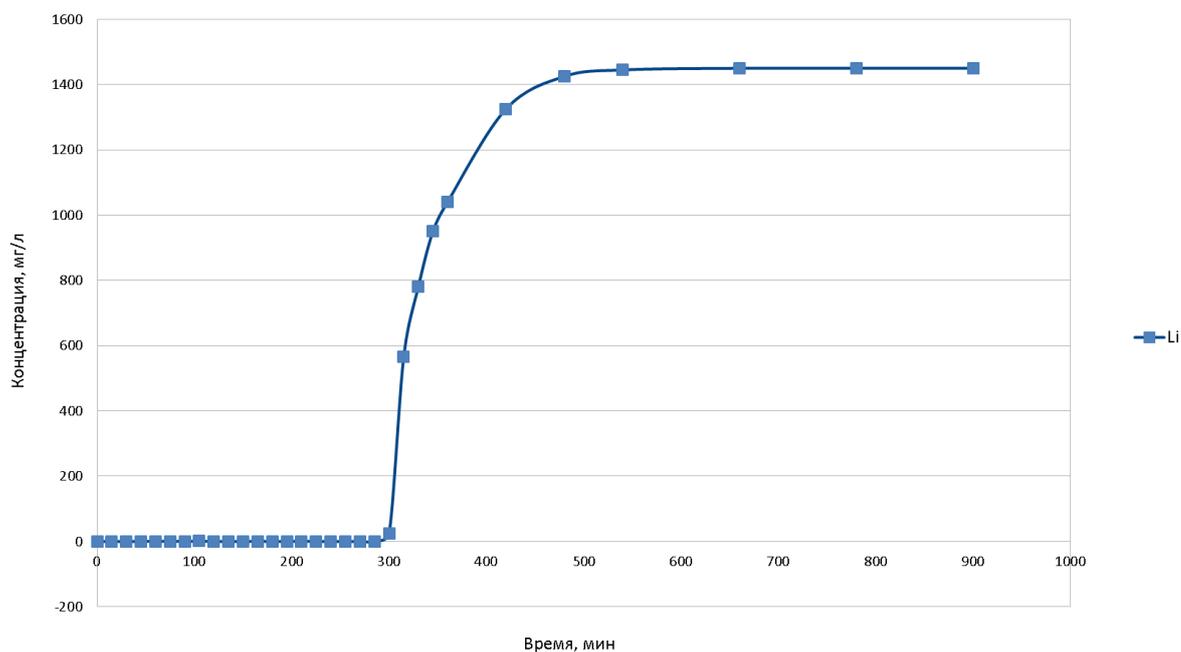


Рисунок 4.5 — Выходная кривая сорбции лития катионитом ТОКЕМ – 160.

Таблица 4.3 — Данные выходной кривой сорбции лития

Объем, л	Время, мин	Концентрация лития в растворе, мг/л	$V_p/V_{см}$	Масса лития нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л
0	0	0	0	0,00	0,00
0,025	15	2	0,5	36,25	0,72
0,05	30	1	1	72,50	1,45
0,075	45	3	1,5	108,74	2,17
0,1	60	1	2	144,99	2,90
0,125	75	2	2,5	181,23	3,62
0,15	90	1	3	217,47	4,35
0,175	105	1	3,5	253,71	5,07
0,2	120	0	4	289,94	5,80
0,225	135	0	4,5	326,19	6,52
0,25	150	0	5	362,44	7,25
0,275	165	2	5,5	398,69	7,97
0,3	180	0	6	434,93	8,70
0,325	195	0	6,5	471,18	9,42
0,35	210	1	7	507,43	10,15
0,375	225	0	7,5	543,67	10,87
0,4	240	1	8	579,92	11,60
0,425	255	1	8,5	616,17	12,32
0,45	270	0	9	652,42	13,05

Продолжение таблицы 4.3

0,475	285	04	9,5	688,66	13,77
0,5	300	24	10	724,61	14,49
0,525	315	565	10,5	753,49	15,07
0,55	330	780	11	772,93	15,46
0,575	345	950	11,5	787,55	15,75
0,6	360	1040	12	798,93	15,98
0,7	420	1325	14	825,68	16,51
0,8	480	1420	16	833,43	16,67
0,9	540	1450	18	834,93	16,70
1,1	660	1450	22	834,93	16,70
1,3	780	1450	26	834,93	16,70
1,5	900	1450	30	834,93	16,70

Полученные данные демонстрируют характерную S-образную форму выходной кривой, типичную для ионообменных процессов с ограниченной кинетикой массопереноса. Особый интерес представляет участок частичного насыщения (300-540 мин), где наблюдается постепенное увеличение выходной концентрации. После процесса сорбции лития ёмкость сильноокислого катионита Tokem – 160 составила 16,7 г/л.

### **5.6 Обогащение продуктивного раствора по литию методом обратной сорбции при использовании Tokem-160**

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 [30]. 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 (28):



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 (29):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{B/A} \quad (29)$$

где  $\Delta G^\circ$  - 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 (30) и (31):

$$K_{B/A}^T = \frac{a_{B^+} \cdot a_{A^+}}{a_{A^+} \cdot a_{B^+}} \quad (30)$$

$$K_{B/A}^T = \frac{(a_{B^{b+}})^a \cdot (a_{A^{a+}})^b}{(a_{A^{a+}})^b \cdot (a_{B^{b+}})^a} \quad (31)$$

где  $a_{A^+}$ ,  $a_{B^+}$ ,  $a_{A^{a+}}$ ,  $a_{B^{b+}}$  - 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 (32):

$$K_{B/A}^T = \frac{[B^+] \cdot [A^+]}{[A^+] \cdot [B^+]} \cdot \frac{f_{B^+} \cdot f_{A^+}}{f_{A^+} \cdot f_{B^+}} \quad (32)$$

где  $[A^+]$ ,  $[B^+]$ ,  $[A^+]$ ,  $[B^+]$  - 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 [166].

Проведенный анализ процессов ионного обмена при регенерации сорбента Tokem-160 позволил количественно описать механизм вытеснения лития в присутствии ионов  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  при рН 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 (33):

$$d[Li^+]/dt = (1.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} [Fe^{3+}][Li^+] - (3.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-5} [H^+][Li^+] \quad (33)$$

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 рН (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. В таблице 4.4 представлен элементный состав исходного раствора для проведения сорбции.

Таблица 4.4 — Элементный состав исходного раствора

Исходный раствор, мг/л	Li	K	Al	Ca	Mg	Na	Fe
	622	423	0,2	284	32	3213	3650

Ниже, на рисунке 4.6 и таблицах 4.5-4.9 представлены выходные кривые сорбции лития и конкурирующих катионов примесей из продуктивных растворов.

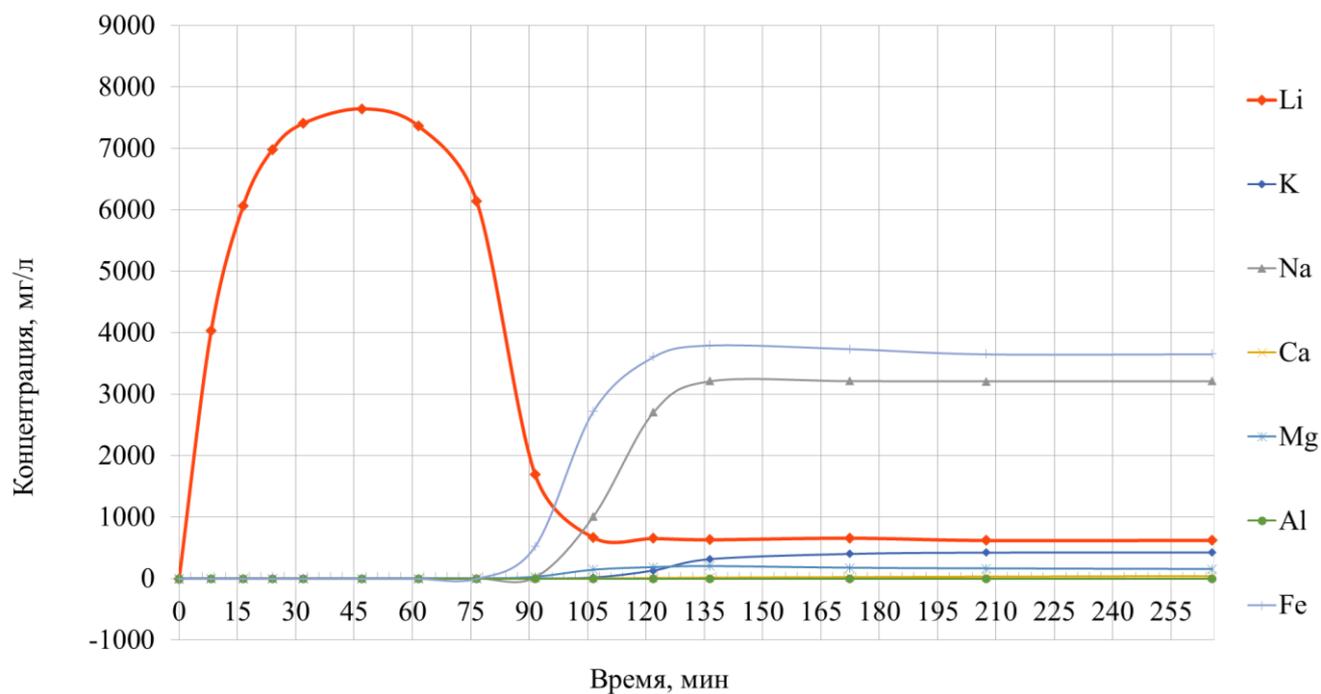


Рисунок 4.6 — «Выходные» кривые сорбции конкурирующих элементов

Данные «выходных» кривых сорбции лития и примесных катионов сильноокислым катионитом Tokem-160 в Li<sup>+</sup> - форме.

Таблица 4.5 — Таблица концентраций элементов по времени

Время, мин	Li	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe
0	0	0	0	0	0	0	0
8,25	4033	0	1	0	0	0	0
16,5	6065	0	1	0	0	0	0
24	6978	0	1	0	0	0	0
32	7405	0	2	0	0	0	0
47	7640	0	1	0	0	0	0
61,5	7360	0	1	0	0	0	0
76,5	6135	0	2	1	0	0	0
91,5	1695	0	16	1	13	0	525
106,5	670	13,5	1008	45	21	0	2725
122	655	130	2709	110	33	0	3610
136,5	635	315	3212	160	33	0	3796
172,5	661	400	3214	283	33	0	3738
207,5	623	421	3211	284	31	0	3653
265,5	625	422	3213	284	32	0	3654

Таблица 4.6 — Данные выходной кривой сорбции лития

Время, мин	$C_{Li}$ , мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	$V_{p-ра}/V_{см}$	$V_{p-ра}$ , л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8,25	4033	27,73	27,73	0,38	0,28	0,01	8,55	8,55	19,17	19,17
16,5	6065	69,42	97,15	1,60	0,55	0,01	8,55	17,11	60,87	80,05
24	6978	81,52	178,67	3,08	0,80	0,01	7,78	24,88	73,74	153,79
32	7405	95,89	274,56	4,83	1,07	0,01	8,29	33,17	87,59	241,38
47	7640	188,06	462,62	8,28	1,57	0,03	15,55	48,72	172,51	413,90
61,5	7360	181,25	643,87	11,60	2,05	0,02	15,03	63,76	166,22	580,11
76,5	6135	168,69	812,56	14,67	2,55	0,03	15,55	79,31	153,14	733,25
91,5	1695	97,88	910,43	16,31	3,05	0,03	15,55	94,86	82,33	815,58
106,5	670	29,56	939,99	16,59	3,55	0,03	15,55	110,41	14,01	829,59
122	655	17,11	957,11	16,61	4,07	0,03	16,07	126,47	1,05	830,63
136,5	635	15,59	972,70	16,62	4,55	0,02	15,03	141,51	0,56	831,19
172,5	661	38,88	1011,58	16,66	5,75	0,06	37,32	178,83	1,56	832,75
207,5	623	37,45	1049,03	16,68	6,92	0,06	36,28	215,11	1,17	833,92
265,5	625	60,32	1109,35	16,68	8,85	0,10	60,13	275,24	0,19	834,11

Таблица 4.7 — Данные выходной кривой сорбции калия

Время, мин	$C_K$ , мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	$V_{p-ра}/V_{см}$	$V_{p-ра}$ , л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0,00	0	0	0	0	0	0
8,25	0	0,00	0,00	-0,12	0,28	0,01	5,82	5,82	-5,82	-5,82
16,5	0	0,00	0,00	-0,23	0,55	0,01	5,82	11,63	-5,82	-11,63
24	0	0,00	0,00	-0,34	0,80	0,01	5,29	16,92	-5,29	-16,92
32	0	0,00	0,00	-0,45	1,07	0,01	5,64	17,27	-5,64	-22,56
47	0	0,00	0,00	-0,66	1,57	0,03	10,58	27,85	-10,58	-33,14
61,5	0	0,00	0,00	-0,87	2,05	0,02	10,22	38,07	-10,22	-43,36
76,5	0	0,00	0,00	-1,08	2,55	0,03	10,58	48,65	-10,58	-53,93
91,5	0	0,00	0,00	-1,29	3,05	0,03	10,58	59,22	-10,58	-64,51
106,5	13,5	0,17	0,17	-1,50	3,55	0,03	10,58	69,80	-10,41	-74,91
122	130	1,85	2,02	-1,68	4,07	0,03	10,93	80,72	-9,07	-83,99
136,5	315	5,38	7,40	-1,78	4,55	0,02	10,22	90,95	-4,85	-88,83
172,5	400	21,45	28,85	-1,86	5,75	0,06	25,38	116,33	-3,93	-92,76
207,5	421	23,95	52,80	-1,87	6,92	0,06	24,68	141,00	-0,73	-93,49
265,5	422	40,75	93,54	-1,87	8,85	0,10	40,89	181,89	-0,15	-93,64

Таблица 4.8 — Данные выходной кривой сорбции натрия

Время, мин	$C_{Na}$ , мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	$V_{р-ра}/V_{см}$	$V_{р-ра}$ , л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0,00	0	0	0	0	0	0
8,25	1	0,01	0,01	-0,88	0,28	0,01	44,18	44,18	-44,17	-44,17
16,5	1	0,01	0,02	-1,77	0,55	0,01	44,18	88,36	-44,17	-88,34
24	1	0,01	0,03	-2,57	0,80	0,01	40,16	128,52	-40,15	-128,49
32	2	0,02	0,05	-3,43	1,07	0,01	42,84	171,36	-42,82	-171,31
47	1	0,04	0,09	-5,03	1,57	0,03	80,33	251,69	-80,29	-251,59
61,5	1	0,02	0,11	-6,58	2,05	0,02	77,65	329,33	-77,62	-329,22
76,5	2	0,04	0,15	-8,19	2,55	0,03	80,33	409,66	-80,29	-409,51
91,5	16	0,23	0,38	-9,79	3,05	0,03	80,33	489,98	-80,10	-489,61
106,5	1008	12,80	13,18	-11,14	3,55	0,03	80,33	570,31	-67,53	-557,13
122	2709	48,01	61,19	-11,84	4,07	0,03	83,00	653,31	-34,99	-592,12
136,5	3212	71,55	132,73	-11,96	4,55	0,02	77,65	730,96	-6,10	-598,22
172,5	3214	192,78	325,51	-11,96	5,75	0,06	192,78	923,74	0,00	-598,22
207,5	3211	187,40	512,91	-11,97	6,92	0,06	187,43	1111,16	-0,03	-598,25
265,5	3213	310,49	823,40	-11,97	8,85	0,10	310,59	1421,75	-0,10	-598,35

Таблица 4.9 — Данные выходной кривой сорбции железа

Время, мин	$C_{Fe}$ , мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	$V_{р-ра}/V_{см}$	$V_{р-ра}$ , л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0,00	0	0	0	0	0	0
16,5	0	0,00	0,00	-2,01	0,55	0,03	100,38	100,38	-100,38	-100,38
32	0	0,00	0,00	-3,89	1,07	0,03	94,29	194,67	-94,29	-194,67
47	0	0,00	0,00	-5,72	1,57	0,03	91,25	285,92	-91,25	-285,92
61,5	0	0,00	0,00	-7,48	2,05	0,02	88,21	374,13	-88,21	-374,13
76,5	0	0,00	0,00	-9,31	2,55	0,03	91,25	465,38	-91,25	-465,38
91,5	525	6,56	6,56	-11,00	3,05	0,03	91,25	556,63	-84,69	-550,06
106,5	2725	40,63	47,19	-12,01	3,55	0,03	91,25	647,88	-50,63	-600,69
122	3610	81,83	129,01	-12,26	4,07	0,03	94,29	742,17	-12,46	-613,15
136,5	3796	89,49	218,50	-12,24	4,55	0,02	88,21	830,38	1,28	-611,87
172,5	3738	226,02	444,52	-12,10	5,75	0,06	219,00	1049,38	7,02	-604,85
207,5	3653	215,57	660,09	-12,04	6,92	0,06	212,92	1262,29	2,65	-602,20
265,5	3654	353,17	1013,27	-12,04	8,85	0,10	352,83	1615,13	0,34	-601,86

По характеру выходных кривых сорбции видно, что катионит Tokem-160 обладает высоким селективным действием к примесным конкурирующим ионам, большим временем защитного действия по отношению к примесям. В течение 77 минут сорбции концентрация лития в выходящем из колонны растворе достигает 7,64 г/л, при этом примесных элементов в растворе практически не обнаружено. Концентрация лития в выходном растворе, по сравнению с исходным раствором, увеличивается более чем в 10 раз за счет вытеснения лития из сорбента примесными элементами, которые имеют большее сродство к сорбенту.

### 5.7 Исследование динамики десорбции Tokem-160

Исследование параметров процесса десорбции проводилось на установке, представленной на рисунке 4.7 и 6.5. В качестве десорбирующего раствора использовался раствор серной кислоты с концентрацией 30 г/л. Соотношение потоков раствор/сорбент,  $V_p/V_{см}=2/1$ .

Анализ выходных кривых десорбции, представленных на рисунке 4.7 показывает, что сорбент Tokem-160 полностью очищен от примесных элементов и будет пригоден для повторного использования для сорбции примесных элементов. Для полной десорбции необходимо 150 минут.

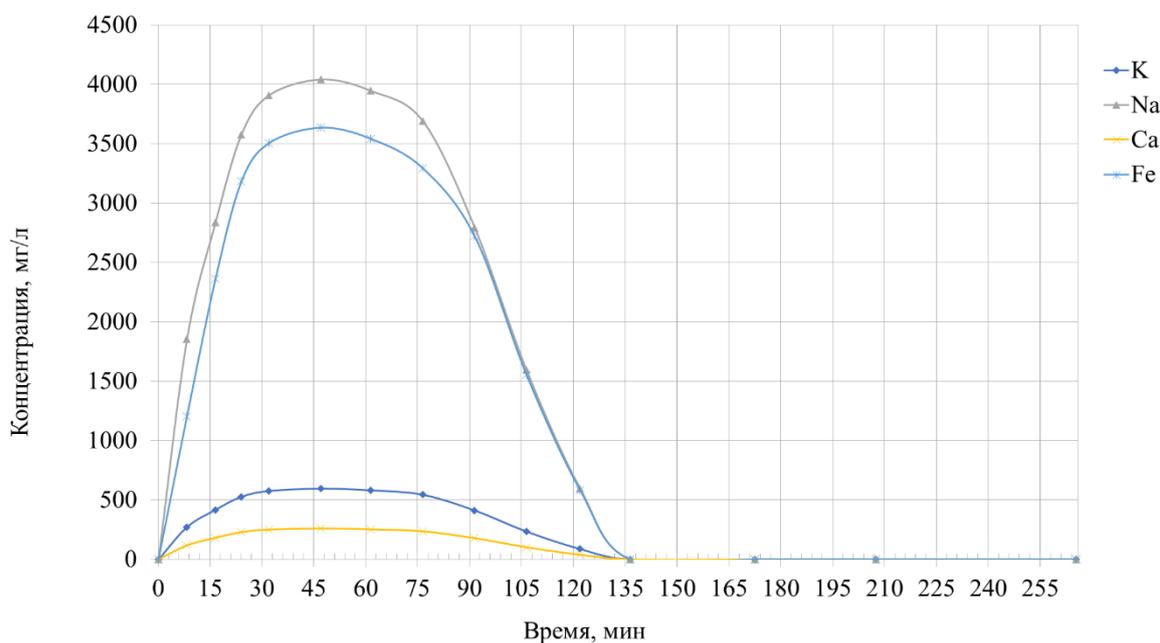


Рисунок 4.7 — Выходные кривые десорбции

Данные для построения выходных кривых десорбции представлены в таблице 4.10

Таблица 4.10 — Данные для построения выходных кривых десорбции

Время, мин	K	Na	Ca	Fe
0	0	0	0	0
8,25	272	1854	117	1205
16,5	417	2836	180	2362
24	526	3576	227	3182
32	575	3908	248	3506
47	594	4041	257	3635
61,5	580	3945	250	3541
76,5	543	3690	234	3293
91,5	411	2794	177	2720
106,5	234	1594	101	1552
122	88	598	38	582
136,5	0	0	0	0
172,5	0	0	0	0
207,5	0	0	0	0
265,5	0	0	0	0

Расчет времени десорбции ( $t_{\text{дес}}$ ) показывает, что колонна десорбции типа СНК – 2000, высотой 11 м. с запасом обеспечит необходимое время десорбции и высоту ФРК для полной десорбции катионита Токет - 160.

### 5.8 Динамика обратной сорбции лития при использовании Токет-200

Ниже, на рисунке 4.8 и таблицах 4.11-4.15 представлены выходные кривые сорбции лития и конкурирующих катионов примесей из продуктивных растворов.

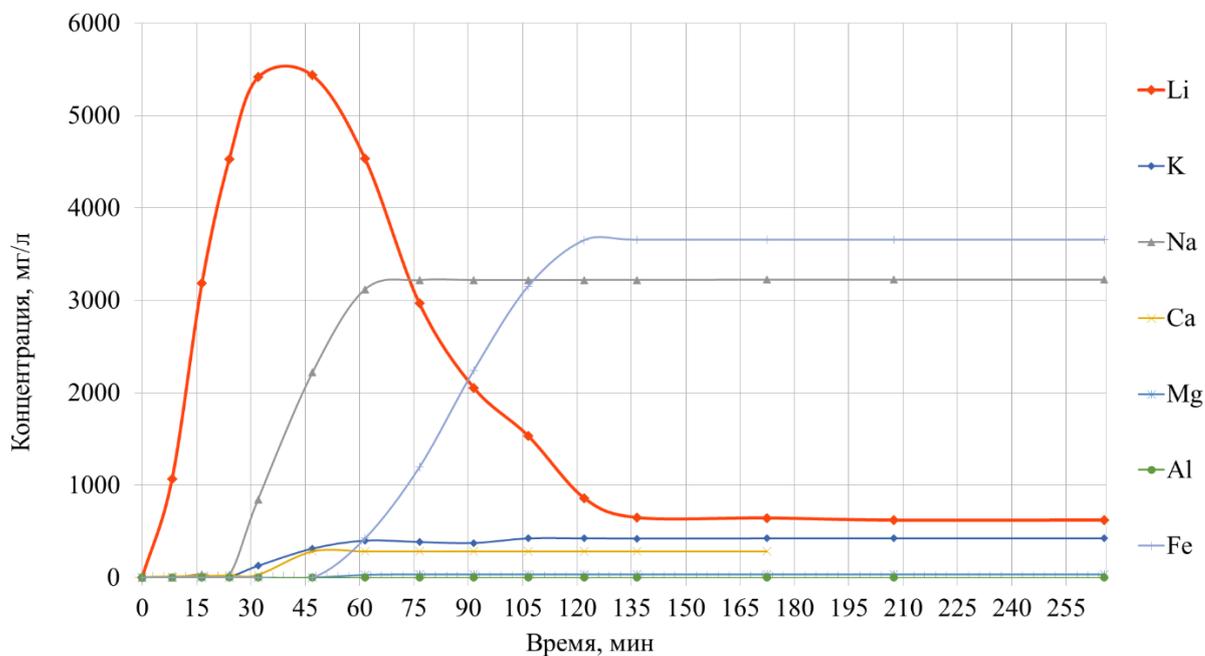


Рисунок 4.8 — «Выходные» кривые сорбции конкурирующих элементов (Токет-200)

Данные «выходных» кривых сорбции лития и примесных катионов слабокислотным карбоксильным катионитом ТОКЕМ-200 в  $\text{Li}^+$  - форме представлены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 — Таблица концентраций элементов по времени для Tokem-200

Время, мин	Li	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe
0	0	0	0	4	0	0	0
8,25	1065	0	0	11	0	0	0
16,5	3185	0	37	16	0	0	0
24	4525	14	30	23	0	0	0
32	5416	130	848	29	0	0	0
47	5435	315	2220	283	0	0	0
61,5	4535	400	3120	283	29	0	425
76,5	2970	385	3220	283	33	0	1195
91,5	2055	375	3220	283	33	0	2242
106,5	1535	424	3220	283	33	0	3151
122	860	425	3221	283	33	0	3651
136,5	650	423	3222	283	33	0	3655
172,5	645	424	3223	283	33	0	3655
207,5	621	425	3223	283	33	0	3655
265,5	622	424	3223	283	33	0	3655

Таблица 4.12 — Данные выходной кривой сорбции лития для Tokem-200

Время, мин	CLi, мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	Vp-ра/Vсм	Vp-ра, л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8,25	1065	7,32	7,32	0,15	0,28	0,01	0,00	0,00	7,32	7,32
16,5	3185	29,22	36,54	0,73	0,55	0,01	0,00	0,00	29,22	36,54
24	4525	48,19	84,73	1,69	0,80	0,01	0,00	0,00	48,19	84,73
32	5416	66,27	151,00	3,02	1,07	0,01	0,00	0,00	66,27	151,00
47	5435	135,64	286,64	5,73	1,57	0,03	0,00	0,00	135,64	286,64
61,5	4535	120,47	407,11	8,14	2,05	0,02	0,00	0,00	120,47	407,11
76,5	2970	93,81	500,92	10,02	2,55	0,03	0,00	0,00	93,81	500,92
91,5	2055	62,81	563,73	11,27	3,05	0,03	0,00	0,00	62,81	563,73
106,5	1535	44,88	608,61	12,17	3,55	0,03	0,00	0,00	44,88	608,61
122	860	30,94	639,55	12,79	4,07	0,03	0,00	0,00	30,94	639,55
136,5	650	18,25	657,79	13,16	4,55	0,02	0,00	0,00	18,25	657,79
172,5	645	38,85	696,64	13,93	5,75	0,06	0,00	0,00	38,85	696,64
207,5	621	36,93	733,57	14,67	6,92	0,06	0,00	0,00	36,93	733,57
265,5	622	60,08	793,64	15,87	8,85	0,10	0,00	0,00	60,08	793,64

Таблица 4.13 — Данные выходной кривой сорбции калия для Tokem-200

Время, мин	Ск, мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	Vp-ра/Vсм	Vp-ра, л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8,25	0	0,00	0,00	0,00	0,28	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
16,5	0	0,00	0,00	0,00	0,55	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
24	13,5	0,08	0,08	0,00	0,80	0,01	0,00	0,00	0,08	0,08
32	130	0,96	1,04	0,02	1,07	0,01	0,00	0,00	0,96	1,04
47	315	5,56	6,60	0,13	1,57	0,03	0,00	0,00	5,56	6,60
61,5	400	8,64	15,24	0,30	2,05	0,02	0,00	0,00	8,64	15,24
76,5	385	9,81	25,06	0,50	2,55	0,03	0,00	0,00	9,81	25,06
91,5	375	9,50	34,56	0,69	3,05	0,03	0,00	0,00	9,50	34,56
106,5	424	9,99	44,54	0,89	3,55	0,03	0,00	0,00	9,99	44,54
122	425	10,97	55,51	1,11	4,07	0,03	0,00	0,00	10,97	55,51
136,5	423	10,25	65,76	1,32	4,55	0,02	0,00	0,00	10,25	65,76
172,5	424	25,41	91,17	1,82	5,75	0,06	0,00	0,00	25,41	91,17
207,5	425	24,76	115,93	2,32	6,92	0,06	0,00	0,00	24,76	115,93
265,5	424	41,04	156,96	3,14	8,85	0,10	0,00	0,00	41,04	156,96

Таблица 4.14 — Данные выходной кривой сорбции натрия для Tokem-200

Время, мин	СNa, мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	Vp-ра/Vсм	Vp-ра, л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8,25	0	0,00	0,00	0,00	0,28	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
16,5	36,5	0,25	0,25	0,01	0,55	0,01	0,00	0,00	0,25	0,25
24	29,5	0,41	0,66	0,01	0,80	0,01	0,00	0,00	0,41	0,66
32	848	5,85	6,51	0,13	1,07	0,01	0,00	0,00	5,85	6,51
47	2220	38,35	44,86	0,90	1,57	0,03	0,00	0,00	38,35	44,86
61,5	3120	64,53	109,39	2,19	2,05	0,02	0,00	0,00	64,53	109,39
76,5	3220	79,25	188,64	3,77	2,55	0,03	0,00	0,00	79,25	188,64
91,5	3220	80,50	269,14	5,38	3,05	0,03	0,00	0,00	80,50	269,14
106,5	3220	80,50	349,64	6,99	3,55	0,03	0,00	0,00	80,50	349,64
122	3221	83,20	432,83	8,66	4,07	0,03	0,00	0,00	83,20	432,83
136,5	3222	77,85	510,69	10,21	4,55	0,02	0,00	0,00	77,85	510,69
172,5	3223	193,35	704,04	14,08	5,75	0,06	0,00	0,00	193,35	704,04
207,5	3223	188,01	892,05	17,84	6,92	0,06	0,00	0,00	188,01	892,05
265,5	3223	311,56	1203,60	24,07	8,85	0,10	0,00	0,00	311,56	1203,60

Таблица 4.15 — Данные выходной кривой сорбции железа для Tokem-200

Время, мин	CFe, мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	Vp-ра/Vсм	Vp-ра, л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8,25	0	0,00	0,00	0,00	0,28	0,01	0,01	0,01	-0,01	-0,01
16,5	0	0,00	0,00	0,00	0,55	0,01	0,02	0,04	-0,02	-0,04
24	0	0,00	0,00	0,00	0,80	0,01	0,03	0,06	-0,03	-0,06
32	0	0,00	0,00	0,00	1,07	0,01	0,03	0,10	-0,03	-0,10
47	0	0,00	0,00	0,00	1,57	0,03	0,08	0,17	-0,08	-0,17
61,5	425	5,14	5,14	0,10	2,05	0,02	0,09	0,26	5,05	4,88
76,5	1195	20,25	25,39	0,50	2,55	0,03	0,10	0,36	20,15	25,03
91,5	2242	42,96	68,35	1,36	3,05	0,03	0,11	0,47	42,85	67,87
106,5	3151	67,41	135,76	2,70	3,55	0,03	0,14	0,62	67,27	135,14
122	3651	87,86	223,62	4,46	4,07	0,03	0,18	0,80	87,68	222,82
136,5	3655	88,28	311,90	6,22	4,55	0,02	0,21	1,01	88,07	310,89
172,5	3655	219,30	531,20	10,60	5,75	0,06	0,00	1,01	219,30	530,19
207,5	3655	213,21	744,41	14,87	6,92	0,06	0,00	1,01	213,21	743,40
265,5	3655	353,32	1097,73	21,93	8,85	0,10	0,00	1,01	353,32	1096,72

### 5.9 Динамика обратной сорбции лития при использовании Tokem – КФП

Ниже, на рисунке 4.9 и таблицах 4.16-4.20 представлены выходные кривые сорбции лития и конкурирующих катионов примесей из продуктивных растворов.

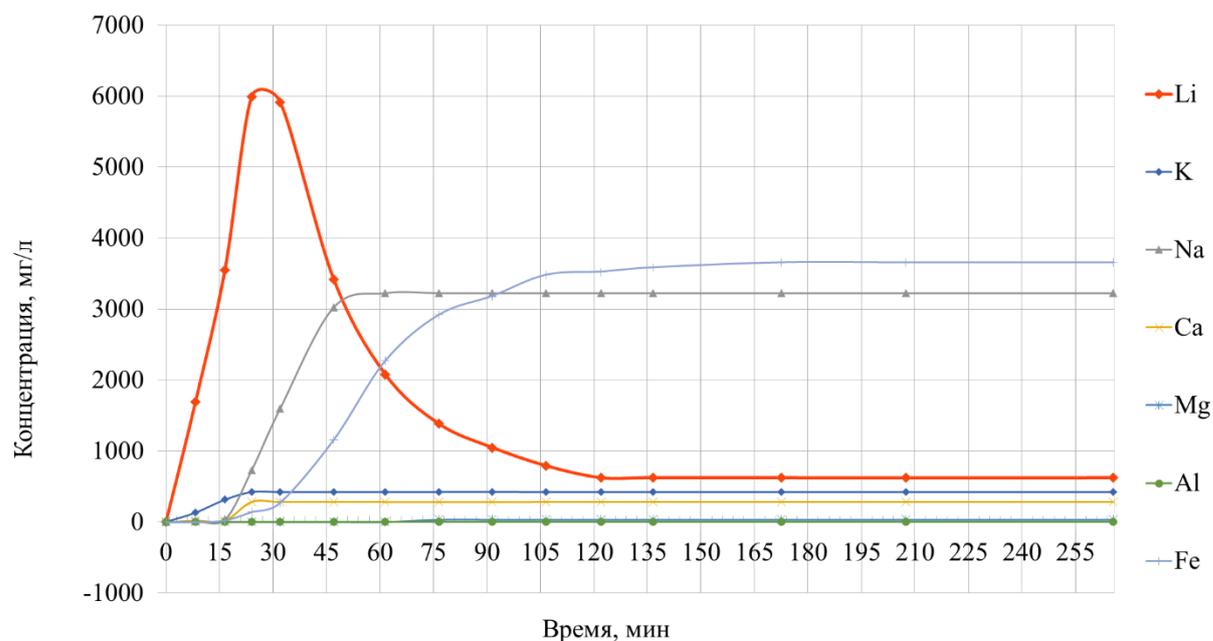


Рисунок 4.9 — «Выходные» кривые сорбции конкурирующих элементов (Tokem-КФП)

Данные «выходных» кривых сорбции лития и примесных катионов слабокислотным карбоксильным катионитом ТОКЕМ-КФП в Li<sup>+</sup> - форме представлены в таблице 4.16.

Таблица 4.16 — Таблица концентраций элементов по времени для Токем-КФП

Время, мин	Li	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe
0	0	0	0	0	0	0	0
8,25	1691	130	16	22	0	0	0
16,5	3549	315	37	23	0	0	24
24	5994	424	730	283	0	0	141
32	5916	424	1600	283	0	0	274
47	3420	424	3023	283	0	0	1158
61,5	2077	424	3223	283	0	0	2274
76,5	1382	425	3223	282	33	0	2919
91,5	1048	426	3223	282	33	0	3184
106,5	791	424	3223	284	33	0	3481
122	622	424	3223	284	33	0	3526
136,5	623	424	3223	284	33	0	3585
172,5	622	424	3223	284	33	0	3655
207,5	621	424	3223	284	33	0	3655
265,5	622	424	3223	284	33	0	3655

Таблица 4.17 — Данные выходной кривой сорбции лития для Токем-КФП

Время, мин	СLi, мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	Ур-ра/Усм	Ур-ра, л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8,25	1691	11,63	11,63	0,06	0,28	0,01	8,55	8,55	3,07	3,07
16,5	3549	36,03	47,65	0,61	0,55	0,01	8,55	17,11	27,47	30,55
24	5994	59,64	107,29	1,65	0,80	0,01	7,78	24,88	51,87	82,41
32	5916	79,40	186,69	3,07	1,07	0,01	8,29	33,17	71,11	153,52
47	3420	116,70	303,39	5,09	1,57	0,03	15,55	48,72	101,15	254,67
61,5	2077	66,42	369,82	6,12	2,05	0,02	15,03	63,76	51,39	306,06
76,5	1382	43,24	413,05	6,67	2,55	0,03	15,55	79,31	27,69	333,75
91,5	1048	30,38	443,43	6,97	3,05	0,03	15,55	94,86	14,83	348,57
106,5	791	22,99	466,42	7,12	3,55	0,03	15,55	110,41	7,44	356,01
122	622	18,25	484,67	7,16	4,07	0,03	16,07	126,47	2,18	358,19
136,5	623	15,04	499,71	7,16	4,55	0,02	15,03	141,51	0,01	358,21
172,5	622	37,35	537,06	7,16	5,75	0,06	37,32	178,83	0,03	358,24
207,5	621	36,25	573,32	7,16	6,92	0,06	36,28	215,11	-0,03	358,21
265,5	622	60,08	633,39	7,16	8,85	0,10	60,13	275,24	-0,05	358,16

Таблица 4.18 — Данные выходной кривой сорбции калия для Токет-КФП

Время, мин	Ск, мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	$V_{р-ра}/V_{см}$	$V_{р-ра}$ , л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0,00	0	0	0	0	0	0
8,25	130	0,89	0,89	0,02	0,28	0,01	0,00	0,00	0,89	0,89
16,5	315	3,06	3,95	0,08	0,55	0,01	0,00	0,00	3,06	3,95
24	424	4,62	8,57	0,17	0,80	0,01	0,00	0,00	4,62	8,57
32	424	5,65	14,23	0,28	1,07	0,01	0,00	0,00	5,65	14,23
47	424	10,60	24,83	0,50	1,57	0,03	0,00	0,00	10,60	24,83
61,5	424	10,25	35,07	0,70	2,05	0,02	0,00	0,00	10,25	35,07
76,5	425	10,61	45,68	0,91	2,55	0,03	0,00	0,00	10,61	45,68
91,5	426	10,64	56,32	1,13	3,05	0,03	0,00	0,00	10,64	56,32
106,5	424	10,63	66,95	1,34	3,55	0,03	0,00	0,00	10,63	66,95
122	424	10,95	77,90	1,56	4,07	0,03	0,00	0,00	10,95	77,90
136,5	424	10,25	88,15	1,76	4,55	0,02	0,00	0,00	10,25	88,15
172,5	424	25,44	113,59	2,27	5,75	0,06	0,00	0,00	25,44	113,59
207,5	424	24,73	138,32	2,77	6,92	0,06	0,00	0,00	24,73	138,32
265,5	424	40,99	179,31	3,59	8,85	0,10	0,00	0,00	40,99	179,31

Таблица 4.19 — Данные выходной кривой сорбции натрия для Токет-КФП

Время, мин	СNa, мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	$V_{р-ра}/V_{см}$	$V_{р-ра}$ , л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0,00	0	0	0	0	0	0
8,25	16	0,11	0,11	0,00	0,28	0,01	0,00	0,00	0,11	0,11
16,5	37	0,36	0,47	0,01	0,55	0,01	0,00	0,00	0,36	0,47
24	730	4,79	5,27	0,11	0,80	0,01	0,00	0,00	4,79	5,27
32	1600	15,53	20,80	0,42	1,07	0,01	0,00	0,00	15,53	20,80
47	3023	57,79	78,59	1,57	1,57	0,03	0,00	0,00	57,79	78,59
61,5	3223	75,47	154,06	3,08	2,05	0,02	0,00	0,00	75,47	154,06
76,5	3223	80,58	234,64	4,69	2,55	0,03	0,00	0,00	80,58	234,64
91,5	3223	80,58	315,21	6,30	3,05	0,03	0,00	0,00	80,58	315,21
106,5	3223	80,58	395,79	7,92	3,55	0,03	0,00	0,00	80,58	395,79
122	3223	83,26	479,05	9,58	4,07	0,03	0,00	0,00	83,26	479,05
136,5	3223	77,89	556,94	11,14	4,55	0,02	0,00	0,00	77,89	556,94
172,5	3223	193,38	750,32	15,01	5,75	0,06	0,00	0,00	193,38	750,32
207,5	3223	188,01	938,32	18,77	6,92	0,06	0,00	0,00	188,01	938,32
265,5	3223	311,56	1249,88	25,00	8,85	0,10	0,00	0,00	311,56	1249,88

Таблица 4.20 — Данные выходной кривой сорбции железа для Токет-КФП

Время, мин	С <sub>Fe</sub> , мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	V <sub>р-ра</sub> /V <sub>см</sub>	V <sub>р-ра</sub> , л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8,25	0	0,00	0,00	0,00	0,28	0,01	0,01	0,01	-0,01	-0,01
16,5	24	0,17	0,17	0,00	0,55	0,01	0,02	0,04	0,14	0,13
24	141	1,03	1,20	0,02	0,80	0,01	0,03	0,06	1,01	1,13
32	274	2,77	3,96	0,08	1,07	0,01	0,03	0,10	2,73	3,87
47	1158	17,90	21,86	0,43	1,57	0,03	0,08	0,17	17,82	21,69
61,5	2274	41,47	63,33	1,26	2,05	0,02	0,09	0,26	41,38	63,08
76,5	2919	64,91	128,25	2,56	2,55	0,03	0,10	0,36	64,81	127,89
91,5	3184	76,29	204,53	4,08	3,05	0,03	0,11	0,47	76,17	204,06
106,5	3481	83,31	287,85	5,74	3,55	0,03	0,14	0,62	83,17	287,23
122	3526	90,51	378,35	7,55	4,07	0,03	0,18	0,80	90,33	377,56
136,5	3585	85,92	464,28	9,27	4,55	0,02	0,21	1,01	85,71	463,27
172,5	3655	217,20	681,48	13,61	5,75	0,06	0,00	1,01	217,20	680,47
207,5	3655	213,21	894,69	17,87	6,92	0,06	0,00	1,01	213,21	893,68
265,5	3655	353,32	1248,00	24,94	8,85	0,10	0,00	1,01	353,32	1246,99

### 5.10 Динамика обратной сорбции лития при использовании Axionit 3S

Ниже, на рисунке 4.10 и таблицах 4.21-4.25 представлены выходные кривые сорбции лития и конкурирующих катионов примесей из продуктивных растворов.

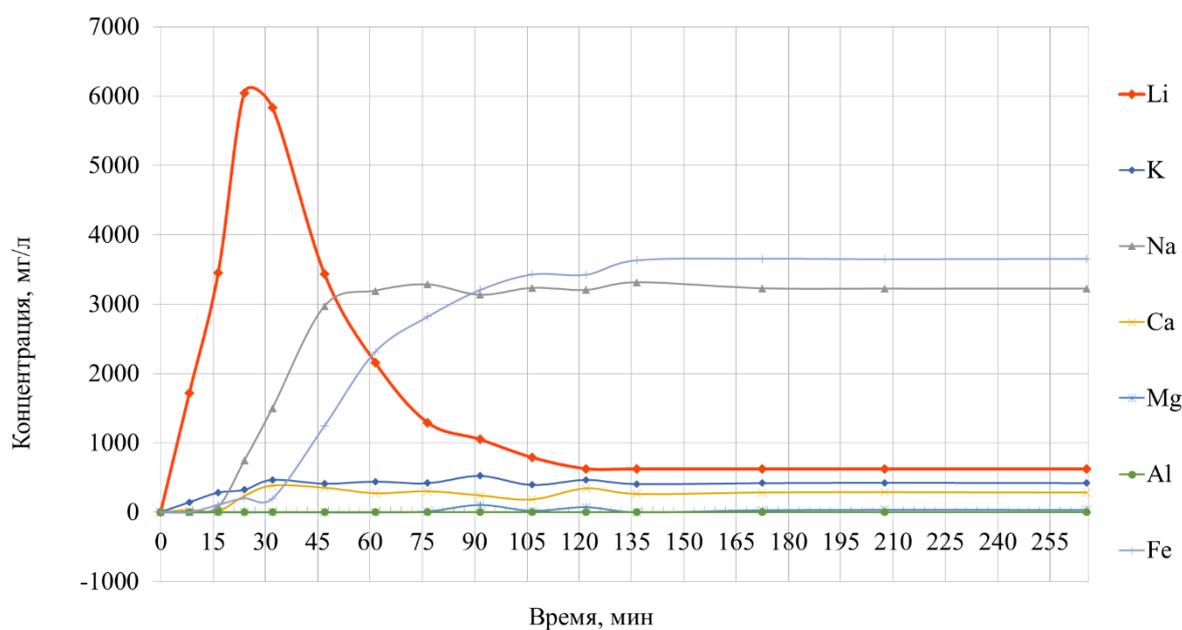


Рисунок 4.10 — «Выходные» кривые сорбции конкурирующих элементов (Axionit 3S)

Данные «выходных» кривых сорбции лития и примесных катионов слабокислотным карбоксильным катионитом Axionit 3S в Li<sup>+</sup> - форме представлены в таблице 4.21 [176].

Таблица 4.21 — Таблица концентраций элементов по времени для Axionit 3S

Время, мин	Li	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe
0	0	0	0	0	0	0	0
8,25	1721	145	4	32	0	0	0
16,5	3449	285	87	18	0	0	104
24	6044	324	750	233	0	0	201
32	5836	469	1500	383	0	0	194
47	3430	414	2973	353	0	0	1248
61,5	2157	444	3193	273	0	0	2314
76,5	1292	420	3283	302	13	0	2819
91,5	1050	526	3133	242	103	0	3204
106,5	788	394	3233	184	23	0	3431
122	626	469	3203	344	73	0	3426
136,5	623	409	3313	264	3	0	3635
172,5	622	421	3227	283	29	0	3657
207,5	623	425	3221	288	36	0	3651
265,5	622	422	3223	281	35	0	3656

Таблица 4.22 — Данные выходной кривой сорбции лития для Axionit 3S

Время, мин	CLi, мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	Vp-ра/Vсм	Vp-ра, л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8,25	1721	11,83	11,83	0,07	0,28	0,01	8,55	8,55	3,28	3,28
16,5	3449	35,54	47,38	0,61	0,55	0,01	8,55	17,11	26,99	30,27
24	6044	59,33	106,71	1,64	0,80	0,01	7,78	24,88	51,56	81,83
32	5836	79,20	185,91	3,05	1,07	0,01	8,29	33,17	70,91	152,73
47	3430	115,83	301,73	5,06	1,57	0,03	15,55	48,72	100,28	253,01
61,5	2157	67,51	369,24	6,11	2,05	0,02	15,03	63,76	52,48	305,49
76,5	1292	43,11	412,35	6,66	2,55	0,03	15,55	79,31	27,56	333,05
91,5	1050	29,28	441,63	6,94	3,05	0,03	15,55	94,86	13,73	346,77
106,5	788	22,98	464,60	7,08	3,55	0,03	15,55	110,41	7,43	354,20
122	626	18,26	482,87	7,13	4,07	0,03	16,07	126,47	2,20	356,39
136,5	623	15,09	497,96	7,13	4,55	0,02	15,03	141,51	0,06	356,46
172,5	622	37,35	535,31	7,13	5,75	0,06	37,32	178,83	0,03	356,49
207,5	623	36,31	571,62	7,13	6,92	0,06	36,28	215,11	0,03	356,51
265,5	622	60,18	631,80	7,13	8,85	0,10	60,13	275,24	0,05	356,56

Таблица 4.23 — Данные выходной кривой сорбции калия для Axionit 3S

Время, мин	Ск, мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	Vp-ра/Vсм	Vp-ра, л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0,00	0	0	0	0	0	0
8,25	145	1,00	1,00	-0,10	0,28	0,01	5,82	5,82	-4,82	-4,82
16,5	285	2,96	3,95	-0,15	0,55	0,01	5,82	11,63	-2,86	-7,68
24	324	3,81	7,76	-0,18	0,80	0,01	5,29	16,92	-1,48	-9,16
32	469	5,29	13,05	-0,19	1,07	0,01	5,64	17,27	-0,35	-9,51
47	414	11,04	24,08	-0,18	1,57	0,03	10,58	27,85	0,46	-9,05
61,5	444	10,37	34,45	-0,18	2,05	0,02	10,22	38,07	0,15	-8,91
76,5	420	10,80	45,25	-0,17	2,55	0,03	10,58	48,65	0,23	-8,68
91,5	526	11,83	57,08	-0,15	3,05	0,03	10,58	59,22	1,25	-7,43
106,5	394	11,50	68,58	-0,13	3,55	0,03	10,58	69,80	0,92	-6,51
122	469	11,15	79,72	-0,13	4,07	0,03	10,93	80,72	0,22	-6,29
136,5	409	10,61	90,33	-0,12	4,55	0,02	10,22	90,95	0,39	-5,90
172,5	421	24,90	115,23	-0,13	5,75	0,06	25,38	116,33	-0,48	-6,38
207,5	425	24,68	139,91	-0,13	6,92	0,06	24,68	141,00	0,00	-6,38
265,5	422	40,94	180,85	-0,13	8,85	0,10	40,89	181,89	0,05	-6,33

Таблица 4.24 — Данные выходной кривой сорбции натрия для Axionit 3S

Время, мин	СNa, мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	Vp-ра/Vсм	Vp-ра, л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0,00	0	0	0	0	0	0
8,25	4	0,03	0,03	-0,88	0,28	0,01	44,18	44,18	-44,15	-44,15
16,5	87	0,63	0,65	-1,75	0,55	0,01	44,18	88,36	-43,55	-87,70
24	750	5,23	5,88	-2,45	0,80	0,01	40,16	128,52	-34,93	-122,64
32	1500	15,00	20,88	-3,01	1,07	0,01	42,84	171,36	-27,84	-150,48
47	2973	55,91	76,80	-3,50	1,57	0,03	80,33	251,69	-24,41	-174,89
61,5	3193	74,51	151,30	-3,56	2,05	0,02	77,65	329,33	-3,14	-178,03
76,5	3283	80,95	232,25	-3,55	2,55	0,03	80,33	409,66	0,63	-177,40
91,5	3133	80,20	312,45	-3,55	3,05	0,03	80,33	489,98	-0,13	-177,53
106,5	3233	79,58	392,03	-3,57	3,55	0,03	80,33	570,31	-0,75	-178,28
122	3203	83,13	475,16	-3,56	4,07	0,03	83,00	653,31	0,13	-178,15
136,5	3313	78,74	553,89	-3,54	4,55	0,02	77,65	730,96	1,09	-177,06
172,5	3227	196,20	750,09	-3,47	5,75	0,06	192,78	923,74	3,42	-173,64
207,5	3221	188,07	938,16	-3,46	6,92	0,06	187,43	1111,16	0,64	-173,00
265,5	3223	311,46	1249,62	-3,44	8,85	0,10	310,59	1421,75	0,87	-172,13

Таблица 4.25 — Данные выходной кривой сорбции железа для Axionit 3S

Время, мин	СFe, мг/л	Общая масса элемента за промежуток времени, мг	Общая Масса элемента нарастающим итогом, мг	Ёмкость сорбента, г/л	Vp-ра/Vсм	Vp-ра, л	Масса элемента за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от входящего раствора, мг	Масса элемента за промежуток времени от сорбента, мг	Масса элемента нарастающим итогом за промежуток времени от сорбента, мг
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8,25	0	0,00	0,00	0,00	0,28	0,01	0,01	0,01	-0,01	-0,01
16,5	104	0,72	0,72	0,01	0,55	0,01	0,02	0,04	0,69	0,68
24	201	1,91	2,62	0,05	0,80	0,01	0,03	0,06	1,88	2,56
32	194	2,63	5,25	0,10	1,07	0,01	0,03	0,10	2,60	5,16
47	1248	18,03	23,28	0,46	1,57	0,03	0,08	0,17	17,95	23,11
61,5	2314	43,04	66,32	1,32	2,05	0,02	0,09	0,26	42,96	66,06
76,5	2819	64,16	130,48	2,60	2,55	0,03	0,10	0,36	64,06	130,12
91,5	3204	75,29	205,77	4,11	3,05	0,03	0,11	0,47	75,17	205,30
106,5	3431	82,94	288,71	5,76	3,55	0,03	0,14	0,62	82,79	288,09
122	3426	88,57	377,28	7,53	4,07	0,03	0,18	0,80	88,39	376,48
136,5	3635	85,32	462,60	9,23	4,55	0,02	0,21	1,01	85,11	461,59
172,5	3657	218,76	681,36	13,61	5,75	0,06	0,00	1,01	218,76	680,35
207,5	3651	213,15	894,51	17,87	6,92	0,06	0,00	1,01	213,15	893,50
265,5	3656	353,17	1247,68	17,88	8,85	0,10	352,83	353,84	0,34	893,84

### 5.11 Схема цепи аппаратов сорбционной очистки лития с получением карбоната лития батарейного качества

Приведенные выше методики математической обработки технологических параметров сорбции позволили решить задачу разделения близких по химическим свойствам элементов в промышленных масштабах по технологической аппаратурной схеме, представленной на рисунке 4.11. Принципиальная технологическая схема представлена в Приложении И.

Из результатов исследования, представленных выходными кривыми на рисунке 4.6, следует, что в течение 77 минут сорбции концентрация лития в выходящем из колонны растворе достигает 6,15 г/л, при этом примесных элементов в растворе не обнаружено. Этот раствор, не содержащий примесных элементов, необходимо направлять в поз. 5, на осаждение карбоната лития. При этом, общий поток раствора делится на две части: часть раствора подается на осаждение карбоната лития, а другая часть подается на сорбцию лития в поз. 4. Насыщенный литием сорбент направляется на сорбцию примесей, в поз. 1, а маточный раствор, содержащий 0,012 г/л лития подается на отмывку, в поз 15.

Насыщенный примесями сорбент направляется в поз. 2 на десорбцию примесей.

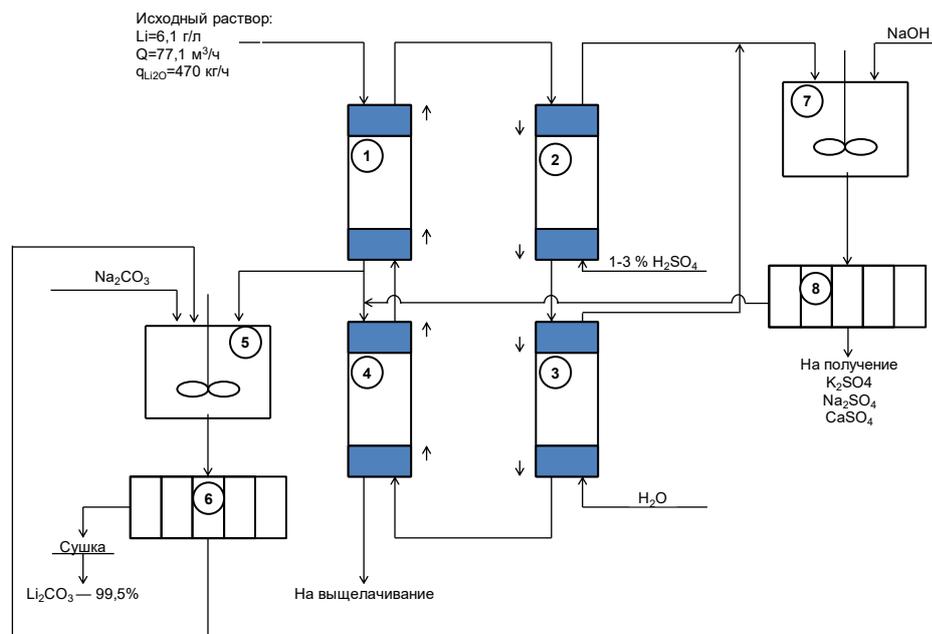


Рисунок 4.11 — Технологическая аппаратурная схема

Десорбция проводится 1-3% раствором серной кислоты, при комнатной температуре, при соотношении потоков раствор:смола = 2:1. Сорбент после десорбции направляется в поз. 3 на промывку водой, при соотношении потоков вода:смола = 2:1. После отмывки водой сорбент направляется на сорбцию лития, в поз.4. Сорбция проводится чистым оборотным раствором лития, который подается из поз. 1, после очитки ПР от примесей. Далее насыщенный литием сорбент подается на сорбцию примесей из ПР в поз. 1. Десорбат содержащий литий и примеси направляется в поз. 7 на осаждение примесей, потери лития с осадком составляют 0,92 %. Раствор после фильтрации в поз. 8 направляется на сорбцию лития в поз. 4.

## 5.12 Основные технологические параметры и оборудование сорбции-десорбции

В соответствии с методикой, расчет коэффициента селективности проведен по формуле (34):

$$D = C_{Li} / \sum C_{\text{прим}} \quad (34)$$

где  $C_{Li}$  – концентрация лития в очищенном растворе;  $\sum C_{\text{прим}}$  – сумма концентраций всех примесей в очищенном растворе.

Коэффициент очистки определен по формуле (35):

$$\text{Коч.} = \frac{C_{Li} / C_{\text{э}} \text{ после очистки}}{C_{Li} / C_{\text{э}} \text{ до очистки}} \quad (34)$$

где  $C_{Li}$  – концентрация лития;  $C_{\text{э}}$  – концентрация элемента примесей.

Коэффициент очистки рассчитан по каждому элементу примесей. Результаты расчетов приведены в таблице 4.26.

Таблица 4.26 — Коэффициенты селективности и очистки в зоне разделения, по выходным кривым сорбции примесей при использовании Tokem-160.

D селект., %	Сумма примесей, %	Коэф. Очистки							
		K	Na	Ca	Mg	Sr	Al	Fe	Rb
99,9142	0,0858	2356422,8	70,6	817,0	835610,9	84,7	19118778,1	20333199,4	0,8
99,9415	0,0585	3866165,6	86,8	893,7	1370980,7	138,9	31368038,6	33360530,5	3,1
99,9548	0,0452	4165393,9	101,1	1083,2	1477090,0	187,1	33795819,9	35942524,1	3,3
99,9542	0,0458	4189196,1	110,7	1089,4	1485530,5	188,2	33988938,9	36147910,0	6,7
99,9516	0,0484	4104188,1	92,2	1067,3	1455385,9	184,3	33299228,3	70828,8	1649,4
86,5091	13,4909	3492130,2	9,8	427,4	43,5	78,4	28333311,9	57,4	3,5

Представленные результаты показывают, что предложенная технология очистки ПР позволяет провести высокоэффективную очистку с очень высоким коэффициентом селективности и коэффициентами очистки по проблемным элементам: K, Mg, Al, Fe.

Осаждение карбоната лития раствором соды позволит получить карбонат лития батарейного качества.

Расчет оборудования для сорбции лития и очистительной сорбции представлен в таблице 4.27 и 4.28.

Таблица 4.27 — Расчет оборудования для сорбции лития

Дельта t, ч	3,75
Kк	2,6
ln(Cin/Cfin)	2,51
Бета, ч	0,536
WL, м/ч	11,94
WF, м/ч	4,6
дельта h, м	17,08
h рез, м	1,5
T перегрузки, ч	2
H перегрузки, м	9,2
H колонны, м	22,1
D диаметр, м	2,00

Таблица 4.28 — Расчет оборудования для очистительной сорбции примесей

Дельта $t$ , ч	1,3015
$K_p$	2,7
$LN(C_{in}/C_{fin})$	2,27
Бета, ч	0,216
Поток по раствору, м <sup>3</sup> /ч	77
Диаметр колонны, м	2
Площадь сечения колонны, м <sup>2</sup>	3,14
$W_L$ , м/ч	24,5
$W_F$ , м/ч	9
дельта $h$ , м	12
$h$ рез, м	1,8
$T$ перегрузки, ч	1
$N$ перегрузки, м	9
$N$ колонны, м	22
Поток по смоле, м <sup>3</sup> /ч	26,8
Дельта $t$ , ч	1,3015
$K_p$	2,7

Технологические параметры процесса сорбции представлены в таблицах 4.29 и 4.30.

Таблица 4.29 — Технологические параметры процесса десорбции сорбента

Параметр	$E_{нас}$	$K_p$	$W_L$	$\Delta h$ , м	$t_{дес}$ , ч	$W_F$	$T_{пер.}$ , час	$D$ диаметр, м
Значение	16,5	5,5	17,07	7,7	2,5	3,1	1	2,00

Таблица 4.30 — Технологические параметры процесса отмывки сорбента

Параметр	$V_{сорбента}$ , м <sup>3</sup> /час	$V_{р-ра}/V_{сорб}$	$W_L$ , м/ч	$T$ - промывки, час	$N$ - колонны, м	$D$ - диаметр, м
Значение	26,8	2/1	17,07	2	11,00	2,00

### 5.13 Получение карбоната лития методом осаждения

При получении карбоната лития исходный сульфатный технологический раствор упаривался на водяной бане до концентрации 21,5 г/л  $L_2O$ . Результаты химического анализа представлены в таблице 4.31.

Таблица 4.31 – Результаты химического анализа упаренного технологического раствора

Наименование	Концентрация, г/л									
	pH	$Li_2O$	$Rb_2O$	$Cs_2O$	$K_2O$	$Na_2O$	$CaO$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$	$HCO_3^-$
Сульфатный раствор	8,7	21,5	0,196	0,150	38,40	54,0	0,252	183,8	6,0	1,293

В процессе упаривания имеет место интенсивное выпадение осадков сульфатов щелочных металлов, каждый из которых имеет коммерческую ценность и может быть использован в промышленности.

О высоком качестве выпавших осадков солей свидетельствуют результаты химического анализа. По полученным данным содержание в осадке  $Na_2SO_4$  – 46,1%,  $K_2SO_4$  – 46,2%. Выход осадка, высушенного при 95°C, - 4,7 г на 1 л раствора. Содержание кальция составляет 0,18 г/л.

Далее из упаренного раствора при обработке содой выделялся карбонат лития. Результаты их помещены в таблицу 4.32.

Таблица 4.32 – Результаты по выделению карбоната лития из упаренного сульфатного технологического раствора

Расход Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Вес осадка, г из 1 л раствора	Концентрации в фильтрате, г/л					Извлечение лития в осадок, %	Содержание в осадке карбоната лития, %		
% от стехеометрии	г/л раствора		K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O		Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
100	75,97	22,4	37,0	101,2	6,71	0,192	0,15	68,8	39,52	0,11	0,09
110	83,56	28,1	37,7	110,8	4,21	0,194	0,15	80,4	40,24	0,06	0,05
150	125,66	33,7	38,1	123,2	3,79	0,193	0,15	82,4	40,18	0,07	0,05

Как видно из таблицы 4.32, во всех без исключения опытах из упаренных технологических растворов представилось возможным получить карбонат лития на уровне 97,5-99,26% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. В качестве оптимального принят расход соды в количестве 110% от стехеометрически необходимого. Столь высокое качество осадков оказалось возможным получить, благодаря проведению всех технологических операций (получение осадка, его промывка) при температуре, близкой к кипению технологических растворов и промывных вод. В этих условиях растворимость образующегося карбоната лития минимальна и составляет 0,72-0,75%. Тем не менее значительное количество лития остается в фильтрате. В оптимальном режиме содержание лития в фильтрате сульфатного раствора – 1,93 г/л. Извлечение лития в осадок составило 80,4%.

При промывке осадков карбоната лития в промывные воды вместе с литием и рубидием переходят и другие щелочные металлы. Состав промывных вод представлен в таблице 4.33. Промывные воды должны быть использованы в качестве оборотных с целью повышения извлечения лития в товарную соль.

Таблица 4.33 – Химический состав промывных вод при выделении карбоната лития

Наименование исходного раствора	Наименование промывных вод	Концентрация, г/л				
		Li <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Сульфатный	1 пром. воды	3,952	0,023	0,005	23,36	18,6
	2 пром. воды	3,14	0,018	0,005	0,1	1,6

В таблице 4.34 представлен химический состав полученного карбоната лития.

Продуктивный раствор, после сорбционной очистки, содержащий 5 г/л лития и не содержащий примесей, направляется на осаждение карбоната лития содой марки ч.д.а. Осаждение проводили в течение 1 часа, при температуре 90°C, расход соды 110% от стехиометрии. После осаждения проводилась двухкратная промывка горячей дистиллированной водой при температуре 90°C. Результаты исследования представлены в таблице 4.34.

Таблица 4.34 — Состав карбоната лития

№	Наименование показателя	Массовая доля		
		Результат опыта по методу сорбции	Результат опыта по методу осаждения	По ТУ 6-09-3728, х.ч
1	Внешний вид	Белые кристаллы		Белые кристаллы
2	Литий углекислый в % не менее	99,67	98,26	99,5
3	Железо в % не более	Менее $1 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
4	Магний в % не более	Менее $1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
5	Кальций в % не более	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
6	Алюминий в % не более	Менее $1 \cdot 10^{-3}$	$18 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
7	Калий	$3 \cdot 10^{-3}$	$71 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
8	Натрий	$2 \cdot 10^{-3}$	$86 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
9	Сульфаты	$2 \cdot 10^{-3}$	$120 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
10	Свинец	Менее $1 \cdot 10^{-3}$	Менее $1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$

Как видно из таблицы 4.34, полученные методом химического осаждения осадки карбоната лития, не удовлетворяют по своему составу карбонату лития батарейного качества.

По результатам, представленным таблице 4.34, полученный карбонат лития по основным примесям удовлетворяет требованиям ТУ 6-09-3728, марки ХЧ. В соответствии с письмом производителя литий-ионных аккумуляторов ООО «РЭНЕРА», карбонат лития такого качества пригоден для изготовления литий-ионных аккумуляторов.

#### 5.14 Выводы по разделу 5

В результате проведённых исследований по выбору технологической схемы и оптимальных режимов переработки продуктивного раствора, полученного при выщелачивании после сульфатизирующего обжига литиеносного сырья, был сделан обоснованный вывод о предпочтительности сорбционной технологии концентрирования растворов по содержанию лития. 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 и расчётами, представленными в исследованиях.

Разработанный способ 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 высокая эффективность концентрирования лития, селективность сорбционного процесса, минимизирующая переход примесей в продуктивный литийсодержащий раствор, Экономическая выгода и технологическая безопасность, обусловленная сокращением расходов на реагенты и энергию за счёт оптимизации технологических режимов, а также использования отечественного сорбента. В то же время сорбционная технология демонстрирует устойчивость к колебаниям параметров сырья, что делает её универсальной для различных типов литиеносных руд.

Таким образом, предложенная схема переработки продуктивных растворов, основанная на сорбционном концентрировании и последующем осаждении карбоната лития, 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 глины или рассолы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 литейного 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 литейной слюды.

3. Исследован вещественный состав технологической пробы, литийсодержащая слюда является минеральной разновидностью – Mg-полилитионитом (Li-F-алюмоселадонитом) со средним содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  – 6,46%. Установлена и количественно оценена причина технологической сложности переработки руды: основная масса (около 88%) литейной 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 ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  превышает сродство к  $\text{Li}^{+}$ , 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.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Некрасов Б. В. «Основы общей химии», т 2, М., «Химия», 1974, 688 с.
2. Курков А.В., Мамошин М.Ю., Рогожин А.А. Литий: технологии извлечения из растворов (ключевое значение, новое поколение решений, перспективные объекты). М.: ВИМС, 2021. 136 с. – ISBN 978-5-6046868-0-5, УДК 3.493.34:669.053.4 К93.188
3. Tadesse, B., Makuei, F., Albijanic, B., Dyer, L. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. *Minerals Engineering*. 2019. 131. 170-184. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.023>
4. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: ГИГЛ. 1959. С. 821.
5. Vieceli, N., Nogueira, C.A., Pereira, M.F.C., Dias, A.P.S., Durão, F.O., Guimarães, C., Margarido, F. Effects of mechanical activation on lithium extraction from a lepidolite ore concentrate. *Minerals Engineering*. 2017.102.1-14. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.12.001>
6. Korbel, C., Filippova, I.V., Filippov, L.O.. Froth flotation of lithium micas – A review. *Minerals Engineering*. 2023. 192. 107986. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107986>
7. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Литий. Методические рекомендации НСОМТИ № 121, утверждены протоколом № 3 от 10 ноября 2016 г: М.: ФНМЦ «ВИМС», 2016, 56 с.
8. Справочник Минеральное сырье «Литий», Министерство природных ресурсов РФ, Москва, 1998 г.
9. Быховский Л.З., Потанин С.Д. Геолого-промышленные типы редкометалльных месторождений. «Минеральное сырье». Серия геолого-экономическая, № 28, М.: Изд-во «ВИМС», 2009, 157 с.
10. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. «Литий, его химия и технология». М. Атомиздат, 1960г., 199 с.
11. Курков А.В., Мамошин М.Ю., Ануфриев С.И., Рогожин А.А. «Прорывные технологии прямого извлечения лития из гидроминерального сырья». Сборник докладов. Вторая научно-практическая конференция: «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий». Москва, 2021г.
12. Ebensperger A, Maxwell P, Moscoso C. 2005. The lithium industry: Its recent evolution and future prospects. *Resources Policy*, 30(3), 218–231. doi: 10.1016/j.resourpol.2005.09.001.
13. Swain B. 2017. Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology*, 172, 388–403. doi: 10.1016/j.seppur. 2016.08.031.
14. Криволапова О.Н., Фуреев И.Л. Применение микроволнового излучения для декрипитации сподумена Колмозерского месторождения. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023; 29(6):5-12.

15. Zhang SJ, Cui LW, Kong LH, Jiang AL., Li JB. 2020. Summarize on the lithium mineral resources and their distribution at home and abroad. *Nonferrous Metals Engineering*, 10(10), 95–104 (in Chinese with English abstract). doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2020.10.015.
16. Alessia A, Alessandro B, Maria VG, Carlos VA, Francesca B. 2021. Challenges for sustainable lithium supply: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 300, 126954. doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126954.
17. Казанов О.В., Рогожин А.А., Сербина Л.Ю. ТЭО организации промышленного производства и комплексной переработки литиевых руд. Москва, ВИМС, 2021 г., 267с.
18. Tian-ming Gao, Na Fan, Wu Chen, Tao Dai. Lithium extraction from hard rock lithium ores (spodumene, lepidolite, zinnwaldite, petalite): Technology, resources, environment and cos. *China Geology* 6(2023) 137-153. <http://chinageology.cgs.cn>
19. Mohr SH, Mudd GM, Giurco D. 2012. Lithium resources and production: Critical assessment and global projections. *Minerals*, 2(1), 65–84. doi: 10.3390/min2010065.
20. Ambrose H, Kendall A. 2019. Understanding the future of lithium: Part 1, resource model. *Journal of Industrial Ecology*, 24(1),80–89. doi: 0.1111/jiec.12949.
21. Konhauser, K., 2009. Geomicrobial Interactions with Silicon. CRC Press chapter 10, pp. 191–207.
22. Meshram, P., Pandey, B., Mankhand, T., 2014. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: a comprehensive review. *Hydrometallurgy* 150, 192–208.
23. Choubey, P.K., Kim, M.-S., Srivastava, R.R., Lee, J.-C., Lee, J.-Y., 2016. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. part i: From mineral and brine resources. *Miner. Eng.* 89, 119–137.
24. Swain, B., 2017. Recovery and recycling of lithium: a review. *Sep. Purif. Technol.* 172, 388–403.
25. Li, L., Deshmane, V.G., Paranthaman, M.P., Bhawe, R., Moyer, B.A., Harrison, S., 2018. Lithium recovery from aqueous resources and batteries: a brief review. *Johnson Matthey Technol. Rev.* 62, 61–176.
26. Bishimbayeva G., Zhumabayeva D., Zhandayev N., Nalibayeva A., Shestakov K., Levanevsky I., Zhanabayeva A. 2018. Technological improvement lithium recovery methods from primary resources. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(6), 2762–2769. doi: 10.13005/ojc/340611.
27. Ellestad RB, Milne LK. 1950. Method of extracting lithium values from spodumene ores. USA: US4964748A. 1950-07-25.

28. Rosales GD, Ruiz MC, Rodriguez MH. 2014. Novel process for the extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by leaching with HF. *Hydrometallurgy*, 147–148, 1–6. doi: 10.1016/j.hydromet.2014.04.009.
29. Rosales GD, Ruiz MC, Rodriguez MH. 2016. Study of the extraction kinetics of lithium by leaching  $\beta$ -spodumene with hydrofluoric acid. *Minerals*, 6(4), 98. doi: 10.3390/min6040098.
30. Margarido F, Vieceli N, Durão F, Guimarães C, Nogueira C. 2014. Minero-metallurgical processes for lithium recovery from pegmatitic ores. *Comunicações Geológicas*, 101, 795–798.
31. Hunwick R. 2017. Recovery of lithium from silicate minerals. USA: US2017/017522A1. 2017-01-19.
32. Zhao CL, Sun Z, Zheng XH, Gao WF, Zhang YL, Lin X. 2018. Research progress of lithium carbonate preparation and purification process. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 18(1), 20–28 (in Chinese with English abstract). doi: 10.12034/j.issn.1009-606X.217234.
33. Hu Z. 2019. Analysis of typical lithium extraction from mines and its economic benefit. *Journal of Salt Science and Chemical Industry*, 48(3), 5–8 (in Chinese with English abstract). doi: 10.16570/j.cnki.issn1673-6850.2019.03.003.
34. Botton, R., Delagrange, J.P., Steinmetz, A., 1960. Method of recovering lithium from lepidolite. United States Patent, US3189407.
35. Cheng Y, Li YS, Chen CH. 2012. Study on preparation of lithium carbonate from lepidolite concentrate. *Inorganic Salt Industry*, 44(4), 16–19 (in Chinese with English abstract). doi: 10.3969/j.issn.1006-4990.2012.04.006.
36. Feng WP, Xie JL, Tang JL, Ning WY, Zheng XF. 2016. Study on the extraction of lithium from lepidolite. *Fine Chemical Intermediates*, 46(3), 66–69 (in Chinese with English abstract). doi: 10.19342/j.cnki.issn.1009-9212.2016.03.017.
37. Li G, Yang J, Yang J. 2017. Literature review of extracting lithium from lepidolite. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 35(5), 1599–1604 (in Chinese with English abstract). doi: 10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2017.05.024.
38. Vieceli N, Nogueira CA, Pereira MFC, Dias APS, Durão FO, Guimarães C, Margarido F. 2017. Effects of mechanical activation on lithium extraction from a lepidolite ore concentrate. *Minerals Engineering*, 102, 1–14.
39. Vieceli N, Nogueira CA, Pereira MFC, Durão FO, Guimarães C, Margarido F. 2018. Recovery of lithium carbonate by acid digestion and hydrometallurgical processing from mechanically activated lepidolite. *Hydrometallurgy*, 175, 1–10. doi: 10.1016/j.hydromet.2017.10.022.

40. Martin G, Pätzold C, Bertau M. 2017a. Integrated process for lithium recovery from zinnwaldite. *International Journal of Mineral Processing*, 160, 8–15. doi: 10.1016/j.minpro.2017.01.005.
41. Sitando O, Crouse PL. 2012. Processing of a Zimbabwean petalite to obtain lithium carbonate. *International Journal of Mineral Processing*, 102–103, 45–50. doi: 10.1016/j.minpro.2011.09.014.
42. Peng AP, Song QR. 2016. Technology status and development trend of lithium deep processing industry. *World Nonferrous Metals*, (14), 15–22 (in Chinese with English abstract).
43. Gu GZ, Gao TM. 2021. Sustainable production of lithium salts extraction from ores in China: Cleaner production assessment. *Resources Policy*, 74, 102261. doi: 10.1016/j.resourpol.2021.102261. Guo CP, Zhou J, Wen XQ, Pu J, Wang YX, Yuan DL. 2014. Extraction
44. Kuang, G., Chen, Z., Guo, H., Li, M., 2012. Lithium extraction mechanism from  $\alpha$ -spodumene by fluorine chemical method. *Adv. Mater. Res.* 524–527, 2011–2016
45. Rodriguez, M.H., Rosales, G.D., Ruiz, M.C., 2010. Ensayos preliminares de lixiviación de beta-espodumeno en un autoclave de laboratorio. *X Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales* 00.
46. Rosales, G.D., del Carmen Ruiz, M., Rodriguez, M.H., 2013. Alkaline metal fluoride synthesis as a subproduct of  $\beta$ -spodumene leaching. *Hydrometallurgy* 139, 73–78.
47. Kuang, G., Chen, Z., Guo, H., Li, M., 2012. Lithium extraction mechanism from  $\alpha$ -spodumene by fluorine chemical method. *Adv. Mater. Res.* 524–527, 2011–2016
48. Kuang G, Lin C, Wang ZQ, Ye CS, Lin RY. 2010. Fluorine chemical extraction of lithium from lepidolite. China: CN101885496A, 2010–11-17.
49. Liu XK, Qi L, Jian XD, Kuang G. 2014. A new technology for lithium extraction from lepidolite. *China Nonferrous Metals*, (12), 66–67.
50. Guo H, Kuang G, Li H, Pei WT, Wang HD. 2021. Enhanced lithium leaching from lepidolite in continuous tubular reactor using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> as lixiviant. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 31(7), 2165–2173. doi: 10.1016/S1003-6326(21) 65646-7.
51. Guo H, Kuang G, Wan H, Yang Y, Yu HZ, Wang HD. 2019. Enhanced acid treatment to extract lithium from lepidolite with a fluorine-based chemical method. *Hydrometallurgy*, 183, 9–19. doi: 10.1016/j. hydromet.2018.10.020.
52. Guo H, Kuang G, Wang HD, Yu HZ, Zhao XK. 2017. Investigation of enhanced leaching of lithium from  $\alpha$ -spodumene using hydrofluoric and sulfuric acid. *Minerals*, 7(11), 205. doi: 10.3390/min7110205.

53. Catovic, E., 2017. Processes for extracting and recovering lithium values from lithium bearing materials. International Patent Application, WO2017136885A1.
54. Sharma, Y. (2014). Processing of lithium containing material. International Patent A. Karrech, et al. Minerals Engineering 145 (2020) 106085
55. Margarido, F., Vieceli, N., ao, D., aes, C.G., Nogueira, C., 2014. Minero-metallurgical processes for lithium recovery from pegmatitic ores. *Comunicações Geológicas* 101, 795–798.
56. Hunwick, R., 2016. Recovery of lithium from silicate minerals. United States Patent, US2017017522.
57. Olivier C.A., Panneton, J.J., Perusse, J., 1978. Continuous production of lithium carbonate. United States Patent, US4124684.
58. Chen, Y., Tian, Q., Chen, B., Shi, X., Liao, T., 2011. Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process. *Hydrometallurgy* 109, 43–46.
59. Kuang, G., Liu, Y., Li, H., Xing, S., Li, F., Guo, H., 2018. Extraction of lithium from  $\beta$ spodumene using sodium sulfate solution. *Hydrometallurgy* 177, 49–56.
60. Wang D, Chen S. 2020. Study on extraction process of lithium from lepidolite by high pressure steam. *Inorganic Chemicals Industry*, 52(2), 47–49 (in Chinese with English abstract). White GD, McVay TN. 1958. Some aspects of the recovery of lithiu
61. Wang D, Chen S, Liu XX, Cheng B, Ji QR. 2014. New process of lithium extraction from lepidolite by alkali dissolution. *Inorganic Chemicals Industry*, 46(9), 26–28 (in Chinese with English abstract). doi: 10.3969/j.issn.1006-4990.2014.09.006.
62. CMCA. 2020. China ENFI has achieved remarkable results in extracting battery grade lithium carbonate by soda ash pressure boiling method. <https://www.zgyj.org.cn/directors/291500201448.html> (Accessed 01- 18–2020) . Ebensperger A, Maxwell P, Moscoso C. 2005. The lithium industry: It
63. Yan QX, Li XH, Yin ZL, Wang ZX, Guo HJ, Peng WJ, Hu QY. 2012a. A novel process for extracting lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 121 –124, 54 –59. doi: 10.1016/j.hydromet.2012. 04.006. Yang HP, Liu L, Ding GF. 2019. Present situation and developmen
64. Su H, Zhu ZW, Wang LN, Qi T. 2019. Research progress in extraction and recovery of lithium from hard-rock ores. *CIESC Journal*, 70(1), 10–23 (in Chinese with English abstract). doi: 10.11949/j.issn.0438- 1157.20180465. Sun YR. 1984. Selection of the optimum conditions for the sinterin
65. Lileev I, Sachenko-Sakum L, Guseva I. 1968. Reaction of hydrated lithium dialuminate with sodium hydroxide solutions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 13, 213–219.

66. White GD, McVay TN. 1958. Some aspects of the recovery of lithium from spodumene. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee. doi: 10.2172/4352576.
67. Shi Y. 1982. Comprehensive smelting process of lithium mica by limestone method. *Rare Metal*, (3), 11–13. doi: 10.13373/j.cnki.cjrm. 1982.03.002.
68. Sun YR. 1984. Selection of the optimum conditions for the sintering process of lepidolite limestone. *Chinese Journal of Rare Metals*, (5), 11–15. doi: 10.13373/j.cnki.cjrm.1984.05.003
69. Jandová J, Dvořák P, Vu HN. 2010. Processing of zinnwaldite waste to obtain Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Hydrometallurgy*, 103(1–4), 12–18. doi: 10.1016/j. hydromet.2010.02.010.
70. Siame E, Pascoe RD. 2011. Extraction of lithium from micaceous waste from china clay production. *Minerals Engineering*, 24(14), 1595–1602. doi: 10.1016/j.mineng.2011.08.013.
71. Vu H, Bernardi J, Jandová J, Vaculíková L, Goliáš V. 2013. Lithium and rubidium extraction from zinnwaldite by alkali digestion process: Sintering mechanism and leaching kinetics. *International Journal of Mineral Processing*, 123, 9–17. doi: 10.1016/j.minpro.2013.04.014
72. Zhang JF. 2020. Current status of lithium extraction technology from spodumene. *World Nonferrous Metals*, 18, 130–133 (in Chinese with English abstract). doi: 10.3969/j.issn.1002-5065.2020.18.001.
73. Yelatontsev D, Mukhachev A. 2021. Processing of lithium ores: Industrial technologies and case studies – A review. *Hydrometallurgy*, 201, 105578. doi: 10.1016/j.hydromet.2021.105578.
74. Yan QX, Li XH, Wang ZX, Wu XF, Wang JX, Guo HJ, Hu QY, Peng WJ. 2012. Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching. *International Journal of Mineral Processing*, 110–111, 1–5. doi: 10.1016/j.minpro.2012.03.005.
75. Yan QX, Li XH, Wang ZX, Wu XF, Guo HJ, Hu QY, Peng WJ, Wang JX. 2012. Extraction of valuable metals from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 117–118, 116–118. doi: 10.1016/j.hydromet.2012.02.004
76. Guo CP, Zhou J, Wen XQ, Pu J, Wang YX, Yuan DL. 2014. Extraction of lithium from lepidolite by sulfate process. *Inorganic Chemicals Industry*, 46(3), 41–44 (in Chinese with English abstract). doi: 10.3969/j.issn.1006-4990.2014.03.011.
77. Vieceli N, Nogueira CA, Pereira MFC, Durão FO, Guimarães C, Margarido F. 2016. Optimization of lithium extraction from lepidolite by roasting using sodium and calcium sulfates. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 38(1), 62–72. doi: 10.1080/08827508.2016.1262858.
78. Siame E, Pascoe RD. 2011. Extraction of lithium from micaceous waste from china clay production. *Minerals Engineering*, 24(14), 1595–1602. doi: 10.1016/j.mineng.2011.08.013.

79. Luong VT, Kang DJ, An JW, Dao DA, Kim MJ, Tran T. 2014. Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 141, 8–16. doi: 10.1016/j.hydromet.2013.09.016
80. Kondás J, Jandová J. 2006. Lithium extraction from zinnwaldite wastes after gravity dressing of Sn-W ores. *Acta Metallurgica Slovaca*, 12, 197–202.
81. Jandová J, Vu H, Belková T, Peter D, Kondás J. 2009. Obtaining  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  from zinnwaldite wastes. *Ceramics Silikaty*, 52(2), 108–112. doi: 10.1016/j.ceramint.2008.07.001.
82. Setoudeh N, Nosrati A, Welham NJ. 2020. Lithium extraction from mechanically activated of petalite- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mixtures after isothermal heating. *Minerals Engineering*, 151, 106294. doi: 10.1016/j.mineng. 2020.106294.
83. Vyas MH, Sanghavi JR, Seshadri, K. 1975. Lithium extraction from Indian lepidolite ores. *Research and Industry*, 20(2), 68–70.
84. Xu SM, Wang XX. 1993. Study on pressure leaching process for the calcine of lepidolite by ammonium chloride. *Rare Metals and Cemented Carbides*, (4), 22–27 (in Chinese with English abstract).
85. Meshram P, Pandey BD, Mankhand TR. 2014. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*, 150, 192–208. doi: 10.1016/j.hydromet.2014.10.012.
86. Yan QX, Li XH, Wang ZX, Wang JX, Guo HJ, Hu QY, Peng WJ, Wu XF. 2012d. Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting–water leaching process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(7), 1753–1759. doi: 10.1016/S1003-6326(11) 61383-6.
87. Liu L, Zhang L, Wang W, Liu HZ, Cao YH. 2021. Research on recovery of lithium from lepidolite concentrate by chlorination roasting and water leaching. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, (2), 72–76 (in Chinese with English abstract). doi: 10.3969/j.issn.1007-7545.2021.02.011.
88. Wu XF, Yin ZH, Li XH, Wang ZX, Guo HJ. 2012. Extraction of lithium and postassium from Yichun lepidolite. *Mining and Metallurgical Engineering*, 32(3), 95–98. doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2012. 03.026.
89. Peng AP, Song QR. 2016. Technology status and development trend of lithium deep processing industry. *World Nonferrous Metals*, (14), 15–22 (in Chinese with English abstract). Peng JZ. 2019.
90. Zhu JQ, Xu BJ, Song XW, Chen B. 2018. Process of extracting lithium technology. *Metal Mine*, (8), 62–69 (in Chinese with English abstract). doi: 10.19614/j.cnki.jsks.201808012.
91. Hu P, Liu M, Fu LH. 2016. Lithium carbonate process technical analysis. *World Nonferrous Metals*, (20), 48–49 (in Chinese with English abstract). Hu Z. 2019.

92. Zhu ZH, Zhu CL, Wen XM, Zhuge Q, Ling BP. 2008. Progress in production process of lithium carbonat. *Journal of Salt Lake Research*, 16(3), 64–72 (in Chinese with English abstract).
93. Gasalla, H.J., Aglietti, E.F., Lopez, J.M.P., Pereira, E., 1987. Changes in physicochemical properties of alpha-spodumene by mechanochemical treatment. *Mater. Chem. Phys.* 17, 379–389.
94. Kotsupalo, N.P., Menzheres, L.T., Ryabtsev, A.D., Boldyrev, V.V., 2010. Mechanical activation of  $\alpha$ -spodumene for further processing into lithium compounds. *Theor. Found. Chem. Eng.* 44, 503–507.
95. Vieceli, N., Nogueira, C.A., Pereira, M.F., Dias, A.P.S., Duraõ, F.O., Guimaraes, C., Margarido, F., 2017. Effects of mechanical activation on lithium extraction from a lepidolite ore concentrate. *Miner. Eng.* 102, 1–14.
96. Karavaiko, G.I., Krutsko, V.S., Mel'nikova, E.O., Avakyan, Z.A., Ostroushko, Y.I., 1980. Role of microorganisms in spodumene degradation. *Mikrobiologiya* 49, 547–551
97. Jain, N., Sharma, D.K., 2010. Biohydrometallurgy for nonsulfidic minerals—a review. *Geomicrobiol J.* 21, 135–144.
98. Rezza, I., Salinas, E., Calvente, V., Benuzzi, D., Sanz de Tosetti, M.I., 1997. Extraction of lithium from spodumene by bioleaching. *Lett. Appl. Microbiol.* 25, 172–176.
99. Rezza, I., Salinas, E., Elorza, M., Sanz de Tosetti, M.I., Donati, E., 2001. Mechanisms involved in bioleaching of an aluminosilicate by heterotrophic microorganisms. *Process Biochem.* 36, 495–500.
100. Marcincakova, R., Kadukova, J., Mrazikova, A., Velgosova, O., Vojtko, M., 2015. Lithium bioleaching from lepidolite using the yeast *rhodotorula rubra*. *J. Polish Min. Eng. Soc.* 1, 1–6.
101. Karrech, A., Azadi, M.R., Elchalakania, M., Shahin, M.A., Seibi, A.C. Обзор методов высвобождения лития из пегматиков // *Minerals Engineering*. Т. 145. 2020. С. 1 – 10.
102. Seddon, D., 2016. Lithium production. *Chem. Aust.* 23, 34–35.
103. Шурига Т.Н. Полилитионит щелочных редкометалльных метасоматитов. Труды АН СССР, выпуск 25, стр. 219-221, 1976 г.
104. Милютин В.В и др. Сорбционная очистка растворов щелочных металлов от примесей щелочноземельных и цветных металлов. ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН. 23.02.2018 г. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/540>.
105. Попов Г.В. Изучение сорбции ионов лития из геотермальных растворов ионообменными смолами. Научно-исследовательский геологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук. Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2019. № 1(35). С. 199-206.

106. Попов Г.В. Выбор эффективного сорбента для извлечения лития из геотермального теплоносителя. Геология, география и глобальная энергия 2018. № 4 (71).
107. Жанабаева А.К. и др. Разработка технологии получения электродных материалов для литий-ионных батарей из сподуменовой руды казахстанского месторождения. Известия вузов. прикладная химия и биотехнология 2022 Том 12 N 1. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-1-141-152>.
108. Жумабаева Д.С. и др. Доочистка технического карбоната лития до аккумуляторного качества. XXVII International scientific conference | [www.naukaip.ru](http://www.naukaip.ru)
109. Гудкова Н.В. Разделение разнозарядных катионов металлов в процессах катионообменной экстракции. Диссертация. Институт химии химической технологии. СО РАН. Красноярск. 2007г.
110. Lithium Process Chemistry – Resources, Extraction, Batteries, and Recycling – Edited by Alexandre Chagnes and Jolanta Swiatowska (PSL Research University, Chimie ParisTech – CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, Paris, France) – Elsevier. 2015 – ISBN: 978-0-12-801417-2.
111. How Much Does It Cost to Extract Lithium from Geothermal Brine or Crushed Ore? – Веб-адрес: <https://www.samcotech.com/>, дата доступа: 21.01.2021 г.
112. Курков А.В., Мамошин М.Ю., Рогожин А.А. Прорывные гидрометаллургические процессы для устойчивого развития технологий переработки минерального сырья. М.: ВИМС, 2019. С. 107. ISBN 978-5-6042742-1-7.
113. Selective Recovery of Lithium from Brines – Susanna Ventura, Srinivas Bhamidi and Marc Hornbostel (Chemistry and Materials Laboratory, SRI International, 333 Ravenswood Avenue, Menlo Park CA 94025 ([susanna.ventura@sri.com](mailto:susanna.ventura@sri.com)) – In: Proceedings, 43rd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, Stanford, California, February 12-14, 2018 (SGP-TR-213) – Веб-адрес: <https://pangea.stanford.edu/ERE/pdf/IGAstandard/SGW/2018/Ventura.pdf>, дата доступа: 03.12.2020 г.
114. Lithium Recovery from Aqueous Resources and Batteries: A Brief Review – Ling Li and Vishwanath G. Deshmene (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831, USA) – Johnson Matthey Technol. Rev., 2018, 62, (2), 161–176 – Веб-адрес: <https://doi.org/10.1595/205651317X696676>, дата доступа: 27.11.2020 г.
115. Patent US8753594B1 – Sorbent for lithium extraction – John L. Burba, III et al. (Terralithium LLC) – Publication date: 2014-06-17.
116. SEPLITE® LI-10A. Сорбент для извлечения лития из рассолов – Веб-адрес: [https://ix-smola.ru/wp-content/uploads/TDS\\_LI-10A\\_lithium\\_Rus.pdf](https://ix-smola.ru/wp-content/uploads/TDS_LI-10A_lithium_Rus.pdf), дата доступа: 11.01.2022 г.
117. Оценка потенциала извлечения коммерчески востребованных металлов из попутно добываемых пластовых вод в ПАО «Татнефть» / Е.С. Буслаев (ООО «НТЦ Татнефть») и др. –

УДК 553.98:556.314 – Веб-адрес: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjMs47VwqjwAhVxo4sKHR2WYyEQFjABegQIAxAD&url=http%3A%2F%2Fwww.tatnipi.ru%2Fupload%2Ffsm%2F2018%2Fnp%2F001.pdf&usg=AOvVaw2h7Vb1ONPysrawAcCIDWTt>, дата доступа: 29.04.2021 г. 13. SEPLITE® LI-10A. Сорбент для извлечения лития из рассолов – Веб-адрес.

118. Lithium Overview, Lithium Solvent Extraction – Веб-адрес: <https://www.solvay.com/en/solutions-market/mining/mineral-processing/lithium-overview/lithium-solvent-extraction>, дата доступа: 18.01.2021 г.

119. Lithium Extraction from Brine with Ion Exchange Resin and Ferric Phosphate – by Hiroki Fukuda (B.Eng., Waseda University, Japan, 2017) – A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Applied Science in the Faculty of Graduate and Postdoctoral Studies (Materials Engineering) – The University of British Columbia (Vancouver, Canada), July 2019.

120. Razmjou A. et al. – Design principles of ion selective nanostructured membranes for the extraction of lithium ions – Nature Communications (2019) 10:5793 (<https://doi.org/10.1038/s41467-019-13648-7>) – [Электронный ресурс]. URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-019-13648-7> (дата обращения: 02.02.2021).

121. 6th Wave Innovations Corp. and TriLateral Energy Form Geolithic Corp., a Geothermal Minerals Extraction Nanotechnology Joint Venture – BOCA RATON, Fla. and SALT LAKE CITY, Jan. 25, 2017 /PRNewswire – Веб-адрес: <https://www.prnewswire.com/news-releases/6th-wave-innovations-corp-and-trilateral-energyform-geolithic-corp-a-geothermal-minerals-extraction-nanotechnology-joint-venture300396530.html>, дата доступа: 18.06.2021 г.

122. Krause D., May 15, 2020 – CEC Approves Geothermal Brine Extraction From Salton Sea – Веб-адрес: [https://www.newsdata.com/california\\_energy\\_189\\_markets/regulation\\_status/cec-approves-geothermal-brine-extraction-from-salton-sea/article\\_50592760-96fb-11ea-98e3-2b077cd455ca.html](https://www.newsdata.com/california_energy_189_markets/regulation_status/cec-approves-geothermal-brine-extraction-from-salton-sea/article_50592760-96fb-11ea-98e3-2b077cd455ca.html), дата доступа: 03.06.2020 г.

123. Burba J.L. – Sustainable Extraction of Valuable Elements – Веб-адрес: [https://www.aiche.org/sites/default/files/docs/conferences/event/b.1\\_burba\\_suschem.pdf](https://www.aiche.org/sites/default/files/docs/conferences/event/b.1_burba_suschem.pdf), дата доступа: 04.06.2020 г.

124. Lithium Extraction – Веб-адрес: <http://www.lilacsolutions.com/technology>, дата доступа: 04.06.2020г.

125. Morris C. – Lilac Solutions to use novel technology to extract lithium from the Salton Sea. Posted March 18, 2020 – Веб-адрес: <https://chargedevs.com/newswire/lilacsolutions-to-use-novel-technology-to-extract-lithium-from-the-salton-sea/>, дата доступа: 04.06.2020 г.

126. Smackover Project Southern Arkansas – Веб-адрес: <https://www.standardlithium.com/>, дата доступа: 12.01.2021 г. 23. Projects – Alberta Lithium – Веб-адрес: <https://www.e3metalscorp.com/projects>, дата доступа: 27.11.2020 г.
127. Can German technology feed Europe's lithium appetite? 27.07.2020 – Веб-адрес: <https://www.dw.com/en/new-technology-makes-lithium-mining-in-germany-possible/a54327141>, дата доступа: 27.11.2020 г.
128. EuGeLi Project: Extracting European Lithium for Future Electric Vehicle Batteries – Веб-адрес: <http://www.eramet.com/en/activities/innovate-design/eugeli-project>, дата доступа: 10.01.2021 г. 26. Vulcan Lithium Project – Веб-адрес: <https://www.nsenergybusiness.com>
129. Vulcan Lithium Project – Веб-адрес: <https://www.nsenergybusiness.com/projects/vulcan-lithium-project/#>, дата доступа: 02.03.2021 г.
130. Vulcan's lithium extraction exceeds 90% at Germany geothermal brines – Wednesday, August 5th, 2020 – Веб-адрес: <https://mqworld.com/2020/08/05/vulcanslithium-extraction-exceeds-90-germany-geothermal-brines>, дата доступа: 27.11.2020 г.
131. Zero Carbon Lithium™ – Веб-адрес: <https://v-er.com/zero-carbon-lithium/>, дата доступа: 27.11.2020 г.
132. Cornish Lithium finds “globally significant” grades at UK project – Веб-адрес: <https://www.mining.com/cornish-lithium-finds-globally-significant-grades-in-uk-project/>, дата доступа: 18.12.2020 г.
133. Muirhead C. – Cornish Lithium all set to pioneer the UK's lithium industry (07 July 2020) – Веб-адрес: <https://www.proactiveinvestors.co.uk/companies/news/907863/cornishlithium-all-set-to-pioneer-the-uk-s-lithium-industry-907863.html>, дата доступа: 11.12.2020 г.
134. EnergyX. Powering the Future. Overview, December 2020 – Веб-адрес: [https://netcapital.com/files/1ca394fd-ee06-47cc-84fd-d23924a7e7b4/energyx\\_pitch-deck.pdf](https://netcapital.com/files/1ca394fd-ee06-47cc-84fd-d23924a7e7b4/energyx_pitch-deck.pdf), дата доступа: 29.01.2021 г.
135. Continuous electrical pumping membrane process for seawater lithium mining – Zhen Li, Chunyang Li, Xiaowei Liu, Li Cao et al. (Division of Physicals Science and Engineering, King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal 23955-6900, Saudi Arabia) – Energy & Environmental Science 2021, 14, 3152 - 3159 – DOI: 10.1039/d1ee00354b – Веб-адрес: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2021/ee/d1ee00354b>, дата доступа: 31.08.2021 г.
136. EV Metals to Build Saudi Arabia's First Battery Chemicals Complex – By Gabriela Farkhangi, Feb 02, 2021 – Веб-адрес: <https://www.kallanish.com/en/powermaterial-news/topics/article-details/ev-metals-to-build-saudi-arabias-first-battery-chemicals-complex-0221/>, дата доступа 30.08.2021г.

137. Vieceli, N., Durão, F.O., Guimarães, C., Nogueira, C.A., Pereira, M.F.C., Margarido, F. Kinetic approach to the study of froth flotation applied to a lepidolite ore. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2016. 23. 7. 731–742. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1287-z>
138. Siame, E., Pascoe, R.D. Extraction of lithium from micaceous waste from china clay production. *Minerals Engineering*. 2011. 24. 14. 1595-1602. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.08.013>
139. Wei, Q., Feng, L., Dong, L., Jiao, F., Qin, W, Selective co-adsorption mechanism of a new mixed collector on the flotation separation of lepidolite from quartz. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. 612. 125973. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125973>
140. Gao, T.-M., Fan, N., Chen W., Dai, T. Lithium extraction from hard rock lithium ores (spodumene, lepidolite, zinnwaldite, petalite): Technology, resources, environment and cost. 2023. *China Geology*. 6. 1. 137-153. <https://doi.org/10.31035/cg2022088> .
141. Польшкин С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов. М.: Недра. 1987.
142. СТО РосГео 09-001-98 Твердые полезные ископаемые и горные породы, технологическое опробование в процессе геологоразведочных работ, общие требования. Стандарт российского геологического общества. РосГео. 1998.
143. СТО РосГео 09-002-98 «Твёрдые полезные ископаемые и горные породы. Геолого-технологическое картирование. Методы» М., ВИМС, 1998;
144. Методические рекомендации. Методы обогащения. Инструкция №1 НСОМТИ «Малообъемное технологическое опробование и картирование рудных месторождений при разведке». М., ВИМС, 1984;
145. Быховский Л.З., Потанин С.Д. Геолого-промышленные типы редкометалльных месторождений. «Минеральное сырье». Серия геолого-экономическая, № 28, М.: Изд-во «ВИМС», 2009, 157 с.
146. Васильев Н.В., Удоратина О.В., Скоробогатова Н.В., Бородулин Г.П. Слюдяные месторождения Тайкеу (Полярный Урал): состав и вопросы классификации // Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2012. № 1 (205). С. 9–14.
147. Гвозденко Т.А., Бакшеев И.А., Герасимова Е.И., Ханин Д.А., Червяковская М.В., Япаскурт В.О. Новые данные о химическом составе литиевых слюд из гранитных пегматитов Мурзинского массива (Средний Урал) // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2020. № 3. С. 81-88.

148. Коровкин М.В., Ананьева Л.Г. «Инфракрасная спектроскопия карбонатных пород и минералов», Томск, Томский политехнический университет, 2016. – 96 с.
149. Кушпаренко Ю.С. «Малообъемное технологическое опробование и картирование тантал-ниобиевых и оловянных месторождений.» М., ВИЭМС, 1984.
150. Малообъемное технологическое опробование и картирование рудных объектов при разведке (инструкция № 1). М., ВИМС, 1983.
151. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., «МИР», 1966. – 401 с.
152. Плюснина И.И. «Инфракрасные спектры минералов», М., МГУ, 1977, с. 99-163.
153. Справочник Минеральное сырье «Литий», Министерство природных ресурсов РФ, Москва, 1998 г.
154. Требования к качеству минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные металлы. Литий. Методические рекомендации НСОМТИ № 121, утверждены протоколом № 3 от 10 ноября 2016 г: М.: ФНМЦ «ВИМС», 2016, 56 с.
155. Moenke H., Mineral Spectren, t.1,2, 1962, 1966.
156. Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Yu. S. et al. Nomenclature of the micas // The Canadian Mineralogist, 1998. 36. P. 41–48.
157. Tischendorf G., Gottesmann B., Forester, H. J., Trumbull, R. B. On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and improved diagram for graphical representation // Mineralogical Magazine, 1997. Vol. 61 (6). P. 809–834.
158. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Литиевые и цезиевые руды. М.: ГКЗ. 2007
159. Tadesse, B., Makuei, F., Albijanic, B., Dyer, L. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. Minerals Engineering. 2019. 131. 170-184. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.023>
160. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. Технология полезных ископаемых. Т.1, Руда и металлы. 2007. С. 364-390.
161. Сорокин М.М. Флотация. Модификаторы. Физические основы. Практика. М.: МИСиС. 2016.
162. Митрофанов С. И. Селективная флотация. М.: Недра. 1967. С. 498-501.
163. Головкин 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; 8:70-75.

164. Korbel, C., Filippova, I.V., Filippov, L.O.. Froth flotation of lithium micas – A review. *Minerals Engineering*. 2023. 192. 107986. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107986>
165. Vieceli, N., Durão, F.O., Guimarães, C., Nogueira, M.F.C., Margarido, F. Kinetic approach to the study of froth flotation applied to a lepidolite ore. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2016. 23. 7. 731–742. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1287-z>
166. Сальникова, Е. Методы концентрирования и разделения микроэлементов : учебное пособие / Е. Сальникова, Е. Кудрявцева ; Оренбургский государственный университет. – Оренбург : Оренбургский государственный университет, 2012. – 220 с.
167. Vieceli, N., Nogueira, C.A., Pereira, M.F.C., Dias, A.P.S., Durão, F.O., Guimarães, C., Margarido, F. Effects of mechanical activation on lithium extraction from a lepidolite ore concentrate. *Minerals Engineering*. 2017.102.1-14. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.12.001>
168. *Mining Chemical handbook*. Cytec. 2010. С. 99.
169. Gao, T.-M., Fan, N., Chen W., Dai, T. Lithium extraction from hard rock lithium ores (spodumene, lepidolite, zinnwaldite, petalite): Technology, resources, environment and cost. 2023. *China Geology*. 6. 1. 137-153. <https://doi.org/10.31035/cg2022088>
170. Митрофанов С.И. Исследование руд на обогатимость. М.: Metallurgizdat. 1950. 303 с.
171. Митрофанов С.И., Барский Л.А., Самыгин В.Д.. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. М.: Недра. 1974. 352 с.
172. О.Л. Брук. Процессы промывки осадков. – М: Недра, 1971].
173. Волков В.П. Сорбционные процессы действующих производств, г. Москва 2014.
174. Мохунов В. Ю. Гулый Н. И. Анализ тенденций современных технологий извлечения лития из гидроминерального сырья *Науки о Земле: добыча и переработка*, № 28, М.: Изд-во «Недра», 2022, 12 с.
175. Jianfeng Zhang, Narisara Tanjedrew, Marco Wenzel, Philipp Royla, Hao Du, Supavadee Kiatisevi, Leonard F. Lindoy, and Jan J. Weigand Selective Separation of Lithium, Magnesium and Calcium using 4-Phosphoryl Pyrazolones as pH-Regulated Receptors, №39, *Lithium Extraction*, 2023, 6 p.
176. Головки В.В., Фуреев И.Л., Криволапова О.Н. Способ сорбционного извлечения лития из продуктивного раствора при переработке слюдистой руды месторождения Шавазсай. *Цветные металлы*. 2025; 5:47-53.
177. C. Korbel, I.V. Filippova, L.O. Filippov Froth flotation of lithium micas – A review, *Minerals Engineering*, 192 (2023).

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2842445

### СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОГО СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ

Патентообладатель: *Акционерное общество "Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности "Гиредмет" (АО "Гиредмет") (RU)*

Авторы: *Головко Валерий Васильевич (RU), Савельев Дмитрий Сергеевич (RU), Фуреев Илья Леонидович (RU), Вацура Фёдор Ярославович (RU)*

Заявка № 2024134264

Приоритет изобретения **15 ноября 2024 г.**  
Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации **26 июня 2025 г.**  
Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает **15 ноября 2044 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью  
Сертификат 0692e7c1ac300b542401670bca2026  
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**  
Действителен с 10.07.2024 по 03.10.2025

*Ю.С. Зубов*



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»  
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ РЕДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ» (АО «ГИРЕДМЕТ»)

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

СОГЛАСОВАНО  
Заместитель директора  
по перспективным проектам АО «Гиредмет»



М.А. Щелконогов

2025 г.

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке и инновациям  
НИТУ МИСИС



М.Р. Филонов

2025 г.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ**

на производство карбоната лития из высококарбонатных литиевых слюдяных руд

ТИ 02-358554791-2025

## ПРИЛОЖЕНИЕ В



ГИРЕДМЕТ  
РОСАТОМ

**СОГЛАСОВАНО**

Заместитель директора по перспективным проектам АО «Гиредмет»



М.А. Щелконогов

М.П.



МИСИС  
УНИВЕРСИТЕТ  
НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

**УТВЕРЖДАЮ**

Проректор по науке и инновациям  
НИТУ МИСИС



М.Р. Филонов

М.П.

**АКТ**

проведения опытно-промышленных испытаний

способа получения карбоната лития из высококарбонатных литиевых слюдистых руд  
от «20» мая 2025 г.

Настоящим актом подтверждается проведение опытно-промышленных испытаний способа получения карбоната лития из высококарбонатных литиевых слюдистых руд на представительной пробе месторождения Шавазсай.

В соответствии с методикой, предложенной в диссертационной работе аспиранта кафедры цветных металлов и золота Фурсева Ильи Леонидовича, высококарбонатная литийсодержащая слюда в составе шихты с гипсом подвергается сульфатизирующему обжигу с целью перевода лития в водорастворимые соединения. Полученный спек подвергается водному выщелачиванию с репульвационными отмывками. Продуктивный литийсодержащий раствор отправляется на переработку методом сорбции с использованием отечественной сульфосной ионообменной смолы марки Tokem-160 в литиевой форме. Из раствора после сорбционной очистки от примесных компонентов осаждается карбонат лития батарейного качества, соответствующий требованиям технических условий. Компоненты состава шихты для спекания, растворы выщелачивания и полученные в процессе сорбции, проанализированы методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. За время испытаний был проанализирован массив из 216 проб, достаточный для проводимых испытаний.

При проведении опытно-промышленных испытаний способа получения карбоната лития из высококарбонатных литиевых слюдистых руд использовались условия, определенные в диссертационной работе аспиранта кафедры цветных металлов и золота Фурсева И.Л.

-технологическая проба руды месторождения Шавазсай массой 3000 кг, измельченная до крупности 100% класса менее 100 мкм и проба гипса Алмалыкского химического завода массой 900 кг, измельченная до крупности 100% класса менее 100 мкм спекались при температуре 950°C в течение 60 минут. Содержание Li в исходной руде 0,26%.

-полученный спек массой 3396,9 кг, при выходе 87,1%, измельчен до крупности 100% класса менее 100 мкм и отправлен на выщелачивание при соотношении твердой фазы к жидкой в соотношении 1:1, добавлено 3396,9 кг воды. После атмосферного

выщелачивания в агитационном режиме в течение 60 минут пульпа отфильтровывалась и подвергалась двукратной отмывке с последующими фильтрациями при соотношении твердой фазы к жидкой в соотношении 1:1. Суммарное соотношение твердой фазы к жидкой составило 1:3. Концентрация Li в продуктивном литийсодержащем растворе выщелачивания сляска составила 0,711 г/л. Извлечение лития в раствор 92,95%.

-переработка продуктивного литийсодержащего раствора с составом: Li-711 мг/л осуществлялась авторским методом сорбции. Через предварительно насыщенную по литию смолу пропускали продуктивный литийсодержащий раствор, примесные ионы которого, имеющие большее сродство к катионообменнику, вытеснили ионы лития. Объем использованной катионообменной сильнокислотной сульфосной смолы Токем-160 составил 50 л. Поток продуктивного раствора 100 л/ч ( $V_{т.р.}/V_{см}=2/1$ ). Температура раствора равна комнатной температуре 23°C. Прошедший через сорбционную колонку раствор собирается в сборнике маточника. Анализируемые пробы отбирались каждые 10 минут на выходе раствора из колонки. В результате сорбции получены растворы с концентрацией лития 6,15 г/л.

-продуктивный раствор, после сорбционной очистки, содержащий 6,15 г/л лития и не содержащий примесей, направляется на осаждение карбоната лития содой марки ч.д.а. Осаждение проводили в течение 1 часа, при температуре 90°C, расход соды 110% от стехиометрии. После осаждения проводилась двукратная промывка горячей дистиллированной водой при температуре 90°C и сушка. Требования ТУ 6-09-3728 на карбонат лития марки ХЧ и результаты аналитического контроля представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Таблица соответствия качества получаемого продукта требованиям ТУ 6-09-3728, марки ХЧ

Массовая доля, %	Получаемый карбонат лития	Требование ТУ 6-09-3728
Карбонат лития $Li_2CO_3$	99,67	Не менее 99,00
Нитрат ( $NO_3$ )	$0,7 \cdot 10^{-3}$	Не более $1 \cdot 10^{-3}$
Сульфат ( $SO_4^{2-}$ )	$2,9 \cdot 10^{-3}$	Не более $5 \cdot 10^{-3}$
Фосфат ( $PO_4^{3-}$ )	$0,3 \cdot 10^{-3}$	Не более $2 \cdot 10^{-3}$
Хлорид (Cl)	$1,4 \cdot 10^{-3}$	Не более $2 \cdot 10^{-3}$
Железо (Fe)	$0,8 \cdot 10^{-3}$	Не более $1 \cdot 10^{-3}$
Магний (Mg)	$0,5 \cdot 10^{-3}$	Не более $1 \cdot 10^{-3}$
Кальций (Ca)	$2,4 \cdot 10^{-3}$	Не более $3 \cdot 10^{-3}$
Тяжелые металлы (Pb)	$0,6 \cdot 10^{-3}$	Не более $1 \cdot 10^{-3}$
Щелочные металлы (Na+K)	$4,1 \cdot 10^{-3}$	Не более $5 \cdot 10^{-3}$

Полученный карбонат лития содержит не менее 99,67% основного компонента и соответствует требованиям ТУ 6-09-3728 на карбонат лития, используемого для производства литий-ионных батарей.

**Выводы по результатам опытно-промышленных испытаний:** Предложенный в диссертационной работе аспиранта кафедры цветных металлов и золота Фуреева И.Л. способ получения карбоната лития из высококарбонатных литиевых слюдяных руд обеспечивает получение карбоната лития высокой чистоты, пригодного в качестве сырья для производства аккумуляторных батарей и в других отраслях промышленности.

Описанный в работе способ, включающий в себя спекание с солями сульфатов, перспективно опробовать на российских месторождениях литийсодержащих руд с повышенным содержанием карбонатов, таких как Урикское, Гольцовое, Алахинское, Ачиканское. Перспективные для применения предложенного способа месторождения представлены в таблице 2.

Предложенные технологические решения в части только гидрометаллургической переработки методом обратной сорбции лития целесообразно исследовать при получении карбоната лития из сульфатных продуктивных растворов выщелачивания руды месторождений (Колмозерское, Полмостундровское, Завитинское).

Таблица 2 — Перспективные для применения способа литиевые месторождения

Месторождение	Основные минералы лития	Карбонатные минералы	Содержание Li <sub>2</sub> O (%)
Урикское	Сподумен, циннвальдит	Кальцит (5-10%)	1,09
Гольцовое	Сподумен, амблигонит	Доломит (7-15%)	0,79
Алахинское	Сподумен, лепидолит	Доломит (до 20%)	0,71
Ачиканское	Циннвальдит, мусковит	Доломит (12-18%)	0,31

Предложенный метод вносит вклад в создание технологии переработки литийсодержащих руд с использованием отечественного сорбента с целью разработки экономически эффективной и экологичной технологии извлечения ценного компонента. Результаты проведенного исследования использованы для разработки технологического регламента. Внедрение технологии на российских месторождениях с аналогичными Шавазсаю характеристиками (высокое содержание карбонатов, тонковкрапленные слоды) позволит снизить себестоимость производства карбоната лития на 25-40% по сравнению с традиционными методами за счет использования отечественного сорбента Tokem-160 (исключающего импортные аналоги), оптимизации расхода реагентов при сульфатизирующем обжиге (особенно для руд с доломитом) и высокой степени извлечения лития (92,95% на стадии выщелачивания). Для месторождений типа Ачиканского с низким содержанием Li<sub>2</sub>O (0,31%) экономическая эффективность достигается за счет переработки комплексных руд с попутным извлечением алюминия и магния. При масштабировании технологии на объекты с запасами от 100 тыс. т Li<sub>2</sub>O (например, Урикское) срок окупаемости капитальных затрат оценивается в 3-5 лет при внутренней норме доходности (IRR) проекта 18-22%, учитывая растущий спрос на батарейный карбонат лития на внутреннем рынке РФ (прогноз до 30 тыс. т/год к 2030 г.) и экспортный потенциал. Дополнительный экономический эффект обеспечивается за счет утилизации гипсосодержащих отходов в составе шихты для обжига. Экологическая составляющая (замкнутый водооборот, отсутствие токсичных выбросов) снижает экологические платежи на 15-20% по сравнению с кислотными методами вскрытия.

**Акционерное общество Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности АО «Гиредмет»**

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»**

Эксперт лаборатории комплексной переработки рудного сырья, к.т.н.

Научный руководитель аспиранта, доцент кафедры ЦМиЗ НИТУ МИСИС, к.т.н.

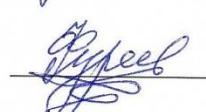
 В.В. Головко

 О.Н. Криволапова

Заместитель директора по перспективным проектам АО «Гиредмет»

Аспирант кафедры ЦМиЗ НИТУ МИСИС

 М.А. Щелконогов

 И.Л. Фурсев



Ассоциация аналитических Центров "Аналитика"  
Орган по аккредитации  
Полноправный член и участник Соглашений  
о взаимном признании ИАС и АРАС

## Аттестат аккредитации

№ ААС.А.00108

Действителен до  
05 марта 2027 г.

Орган по аккредитации ААЦ «Аналитика» удостоверяет, что  
**Испытательный аналитико-сертификационный центр  
Акционерного общества «Государственный  
научно-исследовательский и проектный институт  
редкометаллической промышленности «Гиредмет»  
(АО «Гиредмет»)**

Юридический адрес: 111524, Российская Федерация, г. Москва, ул. Электродная, д.2,  
стр.1, этаж 5, пом. VI, комн.39

Фактический адрес: 111524, Российская Федерация, г. Москва, ул. Электродная, д.2  
аккредитован в соответствии с требованиями

Международного стандарта

**ISO/IEC 17025:2017**

**(ГОСТ ISO/IEC 17025-2019).**

Аккредитация подтверждает техническую компетентность  
и функционирование системы менеджмента центра.  
Область аккредитации приведена в Приложении, являющемся  
неотъемлемой частью настоящего аттестата.

Управляющий  
органом по аккредитации



**И.В. Болдырев**  
05 марта 2022 г.

117218, г. Москва, ул. Кржижановского, д. 14, корпус 3, этаж 2, пом. XVI, ком. 6  
+7(495)108-58-37  
e-mail: info@aac-analitica.ru



Association of the Analytical Centers "Analitica"  
Accreditation Body

Full Member and Signatory to ILAC and APAC  
Mutual Recognition Arrangements

## Accreditation certificate

№ AAC.A.00108

Valid till  
March 5, 2027

Accreditation Body AAC "Analitica" certifies that  
**Testing Analytical and Certification Center of the  
Giredmet Federal State Research and Development Institute  
of Rare Metal Industry, Joint - Stock Company**

Legal address: room VI/39, floor 5, 2/1, Elektrodnyaya street, Moscow, Russian Federation, 111524

Actual address: 2, Elektrodnyaya street, Moscow, Russian Federation, 111524

is accredited in accordance with  
the requirements of International Standard

**ISO/IEC 17025:2017**

**(GOST ISO/IEC 17025-2019).**

This accreditation confirms technical competence  
and operation of the center management system.

The scope of the center accreditation is described in the  
Appendix, which is an integral part of this Certificate.

Head of  
Accreditation body



**I. Boldyrev**  
March 5, 2022

117218, Moscow, Krzhizhanovskogo str., 14, bld. 3, floor 2, apt. XVI, room 6

+7(495)108-58-37

e-mail: info@aac-analitica.ru

Единая система оценки соответствия в области промышленной,  
экологической безопасности, безопасности в энергетике и строительстве  
Орган по аккредитации – АО «НТЦ «Промышленная безопасность»



## СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АККРЕДИТАЦИИ

№ ИЛ/АЛ-0106

Акционерное общество

"Ведущий проектно-изыскательский и научно-исследовательский институт промышленной технологии"

(наименование организации, в состав которой входит лаборатория)

**(АО "ВНИПИпромтехнологии")**

(краткое наименование организации, в состав которой входит лаборатория)

115409, Российская Федерация, г. Москва, Каширское шоссе, д. 33

(юридический адрес)

**Химико-аналитическая лаборатория**

(наименование лаборатории)

115409, Российская Федерация, г. Москва, Каширское шоссе, д. 33, корп. 15, 30

(фактический адрес лаборатории)

аккредитована в качестве испытательной лаборатории: аналитической лаборатории в соответствии с требованиями ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» и СДА-15-2009 «Требования к испытательным лабораториям».

Области аккредитации согласно приложению

Действительно с 20.12.2021 г.

до 20.12.2026 г.

Без приложения недействительно  
(приложение на 2 листах)



 Руководитель  
В.С. Котельников/

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

### «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ РАДИАЦИОННОГО КОНТРОЛЯ

Юридический адрес: 111524, Москва,  
ул. Электродная, д. 2  
Телефон, факс –

Свидетельство № 95.0517-2021

выданное Госкорпорацией «Росатом»,  
действительно до 29 апреля 2026 г.

### ПРОТОКОЛ РАДИАЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ № 04/0623

Наименование и адрес заказчика: отделение переработки рудного сырья  
Наименование пробы: \_\_\_\_\_ стан)  
Дата доставки проб: 15.06.2023 г.  
Дата измерений: 16 июня 2023 г.  
Средства измерения: спектрометр ГАММА-1П,  
НД на метод измерения: МВИ гамма-излучающих нуклидов, №61/10

Шифр ИЛРК	Шифр заказчик а	Удельная активность, Бк/кг					
		Th-232	Th-228	Ra-228	Ra-226	K-40	A <sub>эфф</sub>
ЩИск	–	35±8	30±6	40±12	150±25	2200±200	284
МЗУА, Бк/кг	–	1000	1000	1000	10000	100000	–

МЗУА – минимально значимая удельная активность в помещении или на рабочем месте, приложение 4 к НРБ-99/2009

В соответствии с СанПиН 2.6.1-2800-10 минеральное сырье с содержанием природных радионуклидов в диапазоне  $A_{эфф} \leq 740$  Бк/кг относится ко I классу и обращение с ним в производственных условиях осуществляется без ограничений по радиационному фактору.

Начальник ИЛРК

  
\_\_\_\_\_/Н.В. Ключкова/

Исполнители

  
\_\_\_\_\_/Н.А. Герасимова/

## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

### ИК-спектры поглощения литиевых руд

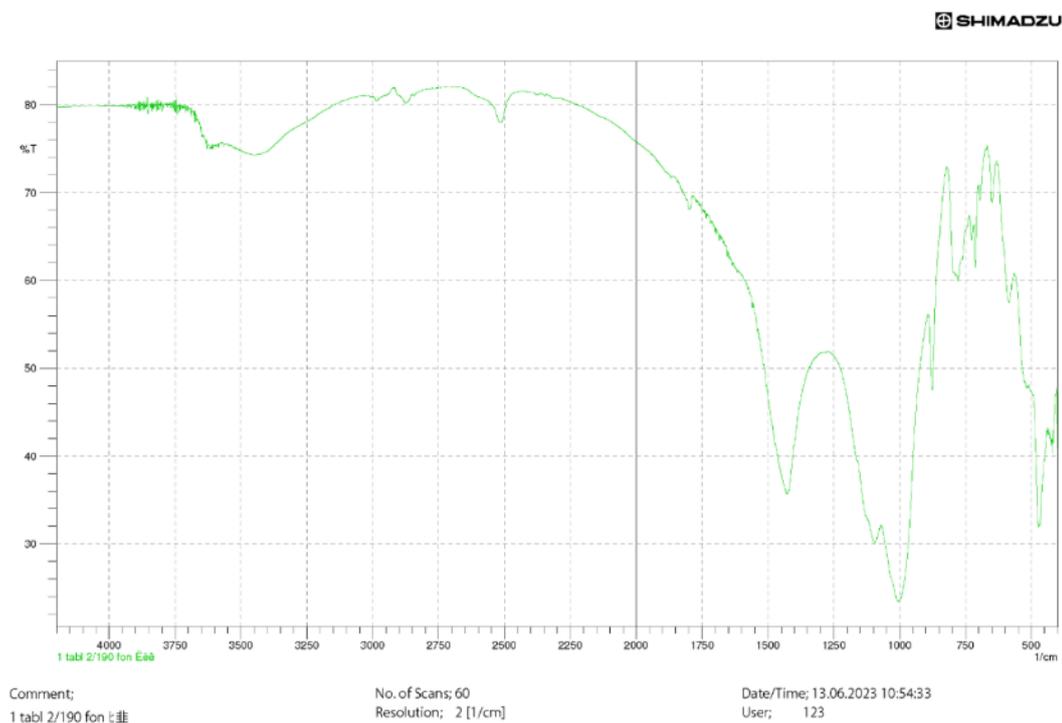


Рисунок 1 – Спектр поглощения исходной пробы

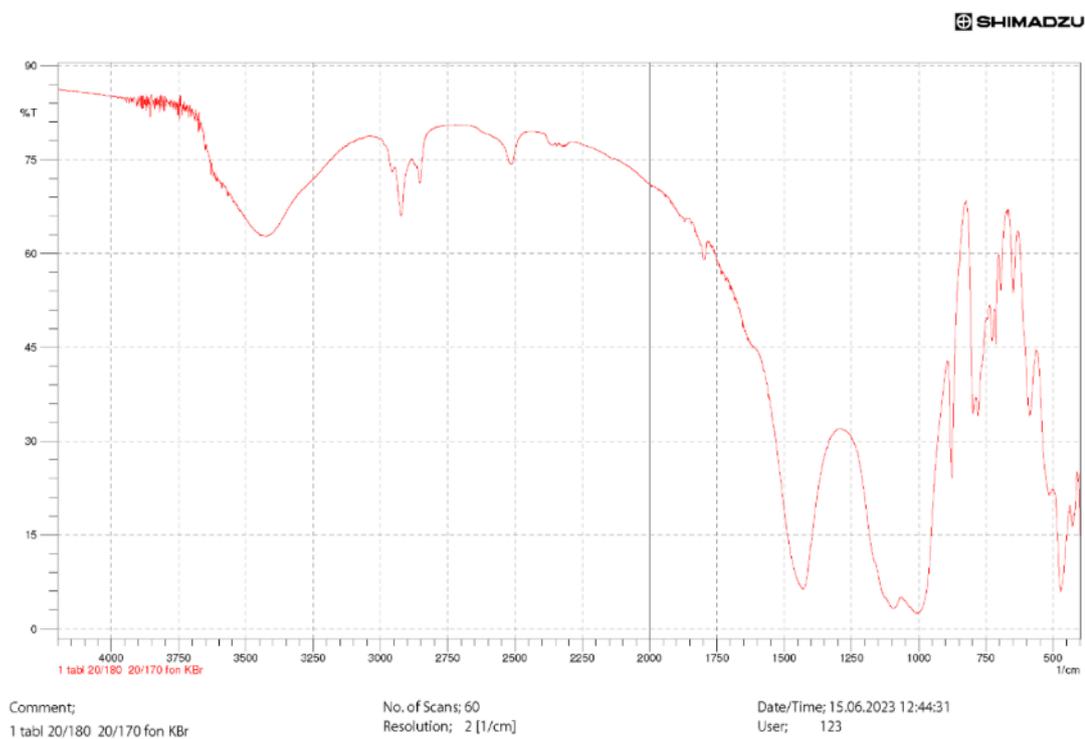


Рисунок 2 – Спектр поглощения исходной пробы после дополнительного измельчения

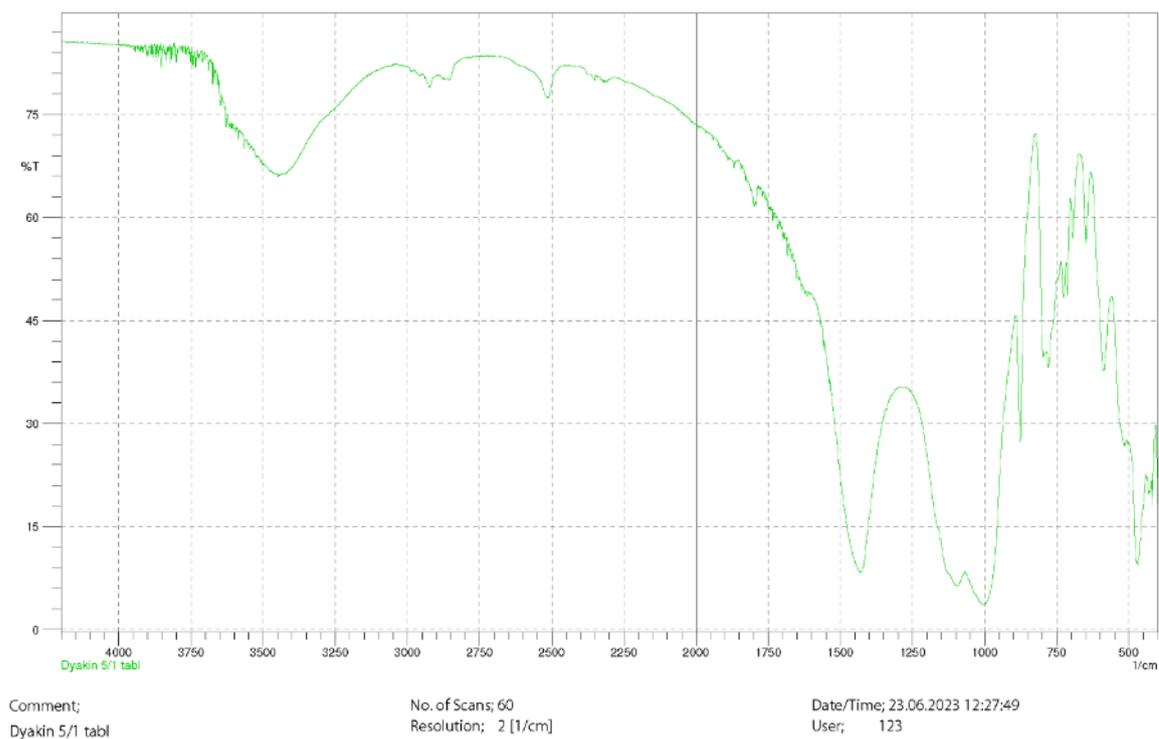


Рисунок 3 – Спектр поглощения пробы

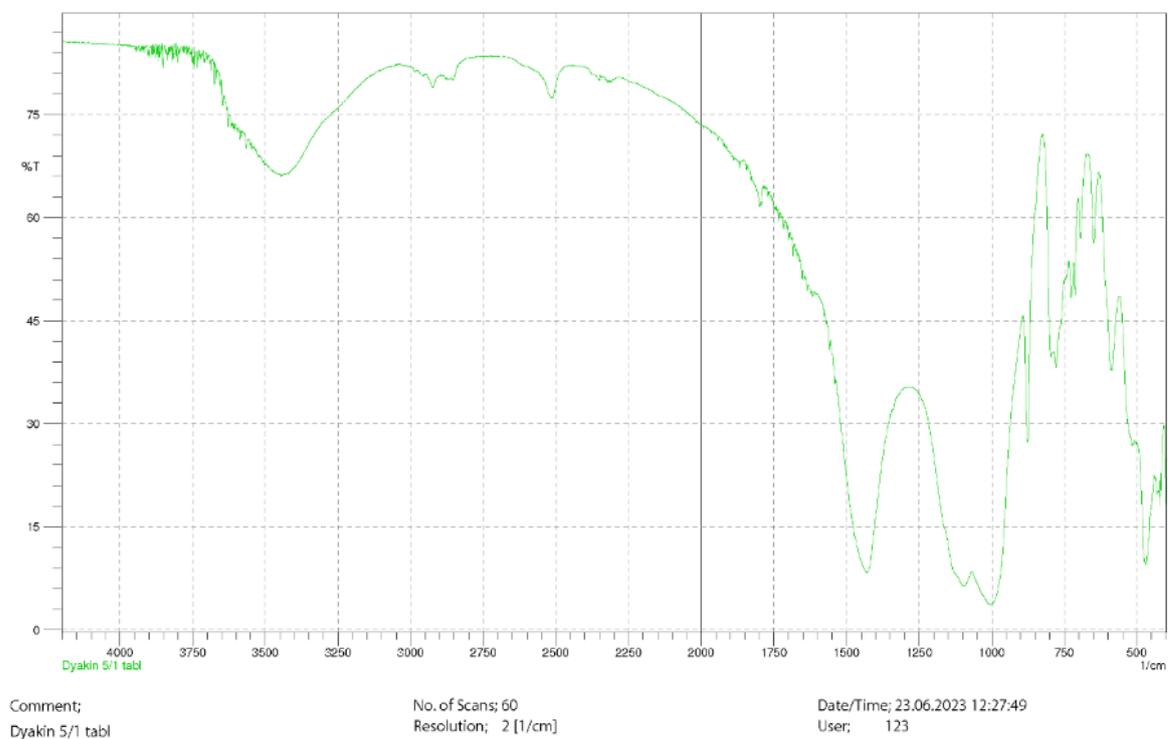


Рисунок 4 – Спектр поглощения пробы

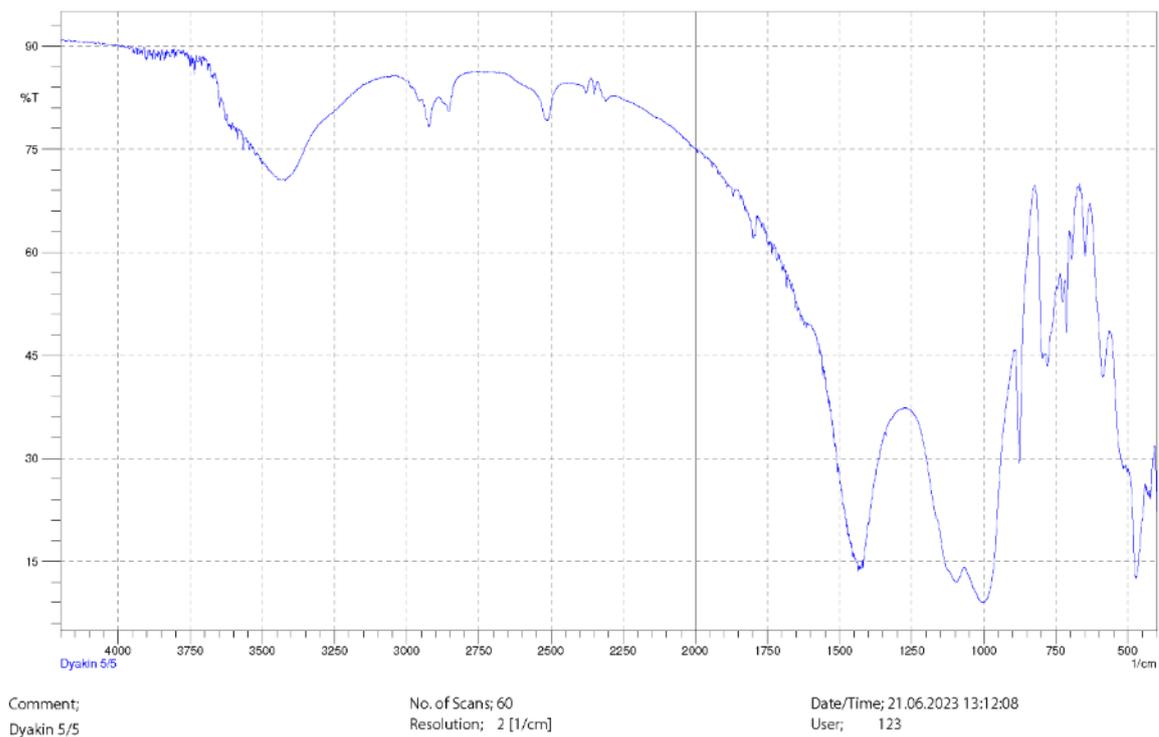


Рисунок 5 – Спектр поглощения пробы

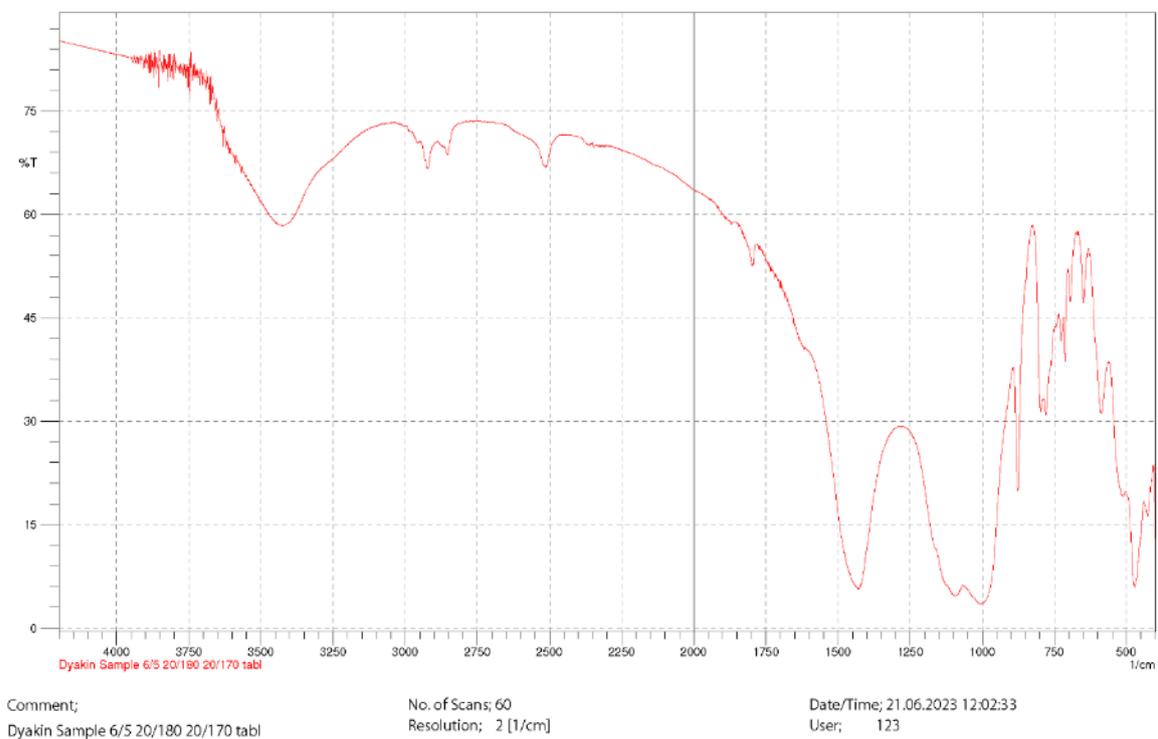


Рисунок 6 – Спектр поглощения пробы

ПРИЛОЖЕНИЕ И



Принципиальная технологическая схема получения карбоната лития