**УДК 10167**

**МРНТИ 31.01.05**

**А.К. Сейпиев**[[1]](#footnote-1)**\*, А. Нурпеисова**[[2]](#footnote-2)

1ТОО «Институт аккумуляторов», г. Астана, Казахстан

2Назарбаев Университет, г. Астана, Казахстан

\*Е-mail: adilol98@gmail.com

**Различные способы экстракции лития из сподумена**

**Аннотация**

*Основная проблема:* Литий - это один из ключевых элементов в современных технологиях, особенно в разработке литий-ионных аккумуляторов, которые применяются в электромобилях и множестве портативных устройств. Его добыча из природных источников, включая минерал сподумен, играет важную роль в снабжении этого важного элемента. *Цель* данного обзора заключается в исследовании и сравнении различных методов извлечения лития из сподумена. *Объекты исследования:* В рамках данного обзора выделяются два основных метода добычи лития из сподумена.

Пирометаллургический включает высокотемпературную обработку сподумена, что позволяет выделить литий. Он считается эффективным, хотя также потребляет больше энергии.

Гидрометаллургический основан на использовании химических реакций и растворителей для извлечения лития. Этот метод более экологически безопасен, но может требовать более сложных технологий.

*Результаты исследования* свидетельствуют, что каждый из этих методов имеет свои преимущества и ограничения. Выбор метода зависит от конкретных условий добычи и установленных целей, включая аспекты эффективности, стоимости и экологической устойчивости. *В заключении* можно подчеркнуть, что добыча лития из сподумена - это сложный процесс, где необходим баланс между высокой производительностью и учетом окружающей среды. Развитие новых технологий и методов будет играть важную роль в удовлетворении растущего спроса на литий и в создании более устойчивой энергетической инфраструктуры в будущем.

*Ключевые слова:* литий; экстракция; сподумен; гидрометаллургия; пирометаллургия

**Введение**

Литий, ключевой компонент литий-ионных аккумуляторов, может быть получен из различных источников, включая минералы (в основном сподумен), рассол из озер и соляных отложений, а также переработку отходов аккумуляторов. В последние годы сподумен привлекает внимание в качестве источника лития, поскольку только ресурсы рассола не могут удовлетворить растущий спрос [1]. Сподумен является самым распространенным литийсодержащим минералом в месторождениях твердых пород. Природный α-сподумен является огнеупорным минералом, и почти все практические методы извлечения требуют кальцинации в качестве предварительного этапа обработки для превращения его в менее огнеупорный β-сподумен. Салакджани, Сингх и Николоски [2] подробно объясняют необходимость предварительной обработки сподумена и структурные изменения, происходящие во время предварительной обработки.

Отжиг β-сподумена с различными материалами и при различных условиях приводит к водорастворимым солям лития, которые легко растворяются или выщелачиваются из нерастворимого остатка. Различные химические реагенты также могут извлекать литий путем выщелачивания [3]. Спрос на литий привел к всплеску исследований ресурсов и методов извлечения для производства литиевых солей высокой чистоты.

Учитывая значимость сподумена как источника лития и его влияние на литиевый рынок, всеобъемлющий обзор всех экспериментальных методов извлечения лития из этого минерала, особенно последних разработок, будет очень информативным. В данной статье эти процессы классифицируются на две категории: пирометаллургические и гидрометаллургические методы. Пирометаллургические процессы в основном включают отжиг сподумена с химическим реагентом, за которым следует выщелачивание для разделения лития от нерастворимого материала [4, 5]. Гидрометаллургические процессы в основном связаны с извлечением путем выщелачивания [6].

Из всех представленных методов, отжиг кислотой с серной кислотой является проверенным, коммерческим процессом, используемым для извлечения лития из сподумена с 1950 года [7]. Однако важно улучшать существующие технологии и разрабатывать новые процессы для снижения производственных затрат и оптимизации выхода литиевых продуктов высокой чистоты.

**2. Пирометаллургическая обработка**

Пирометаллургические процессы включают отжиг α- или β-сподумена с использованием или без использования соответствующего реагента для разрушения структуры или обмена ионами лития с доступными ионами реагента, образуя водорастворимые соединения. Обычно после этой обработки следует выщелачивание обжаренного материала водой.

**2.1. Процесс известкования**

Процесс известкования заключается в отжиге сподумена при температурах свыше 1000°C с известью (CaO) или известняком (CaCO3). Отжиг при таких высоких температурах приводит к разложению сподумена, за которым следует выщелачивание кальцина водой для растворения и извлечения солей лития [8].

Отжиг тонкого сподумена и частиц известняка при температурах от 1000°C до 1230°C, за которым следует выщелачивание горячей водой, приводит к извлечению лития примерно на 80%. Уравнение (1) иллюстрирует реакцию, происходящую во время обжарки:

Li2O·Al2O3·4SiO2(s) + CaCO3 → Li2O(s) + CaO·Al2O3·4SiO2(s) + CO2(g) (1)

При добавлении гипса в корм и использовании CaCl2 для выщелачивания вместо воды, извлечение увеличивается до 86%, когда обжаривается при 1100°C [9]. Литий восстанавливался в виде LiCl, в то время как CaCO3 оставался в остатке выщелачивания [5]. Уравнение (2) демонстрирует соответствующий процесс:

Li2O·Al2O3·4SiO2(s) + CaSO4 + 7CaCO3 → Li2SO4(s) + 4Ca2SiO4(s) + Al2O3 + 7CO2(g) (2)

Отжиг сподумена и извести происходит согласно следующей реакции, в результате которой образуются литий алюминат и кремнеземистый кальций:

Li2O·Al2O3·4SiO2 + 4CaO → Li2O·Al2O3 + 4(CaO·SiO2) (3)

Последующие реакции избытка CaO во время выщелачивания приводят к образованию Ca(OH)2, как показано в уравнении (4), и LiOH, как показано в уравнении (5) [8]:

CaO + H2O → Ca(OH)2 (4)

Li2O·Al2O3 + Ca(OH)2 → 2LiOH + CaO·Al2O3 (5)

Таким образом, пирометаллургический процесс, включающий отжиг сподумена с известными реагентами и последующее выщелачивание, представляет собой один из основных способов извлечения лития из этого минерала. Однако, стоит отметить, что существует множество других методов, исследованных на протяжении долгого времени, которые также могут быть рассмотрены для получения лития из сподумена.

Литий гидроксид может быть преобразован в другие соли лития, подходящие для различных приложений.

**2.2. Кислотный отжиг**

Кислотный отжиг сподумена, также известная как кислотная закалка, начинается с кальцинирования руды сподумена при температурах выше 1000°C[10]. Этот процесс превращает α-сподумен в β-сподумен, который имеет менее плотную структуру, что позволяет кислоте достичь литиевых ионов. Смесь β-сподумена и концентрированной серной кислоты обжаривается при температурах между 200°C и 300°C, что приводит к образованию нерастворимого в воде остатка и растворимого Li2SO4, как показано в уравнении 5. Они могут быть разделены водным выщелачиванием.

Реакция, происходящая во время кислотной обжарки, такова:

Li2O· Al2O3·4SiO2 + H2SO4 → Al2O3·4SiO2·H2O + Li2SO4 (6)

Полное превращение в этом процессе зависит от таких факторов, как масса образца, размер образца и распределение размеров, укладка частиц и перемешивание. Температуры выше 225°C дают более 95% извлечения, однако температуры выше 300°C могут негативно повлиять на извлечение. Реакция является экзотермической и требует только короткого периода нагревания [11]

Для процесса ионного обмена требуется избыток кислоты, колеблющийся от 30% [11, 12] до 150% [13]. Это может быть связано с примесями, ограниченностью диффузии реакции или наличием твердого Li2SO4, замедляющего реакцию. Количество избыточной кислоты зависит от различных факторов, таких как размер частиц и распределение размеров, форма тигля, механическое перемешивание образца, температура и продолжительность процесса [14].

Побочным продуктом кислотной обжарки является H2O·Al2O3·4SiO2, гидрат алюмосиликата. Его ионно-обменные свойства могут быть использованы для извлечения лития из растворов выщелачивания β-сподумена.

Исследование метода обжарки с помощью микроволнового излучения в качестве альтернативного метода привело к 96% извлечения лития после всего 20 секунд микроволнового облучения. Это значительно сокращает потребление энергии по сравнению с традиционной кислотной обжаркой.

Кислотный отжиг подходит для обработки сподумена с низким содержанием лития, достигая степени извлечения от 85% до 90% [15]. На промышленном уровне сподумен с размерами частиц менее 74 мкм смешивается с 30% до 40% избытком серной кислоты (93% м/м) и обжаривается в течение 10 до 60 минут при 250°C в вращающейся печи. Избыточная кислота нейтрализуется известняком, и растворимый сульфат лития отделяется от осадка на стадии водного выщелачивания [16].

Водное выщелачивание при 50°C или 90°C дает схожие результаты, рекомендуется время выщелачивания 60 минут. Перемешивание улучшает извлечение до определенной скорости, однако дальнейшее увеличение скорости перемешивания не приводит к улучшению извлечения. Кислотный отжиг с концентрированным HCl также обеспечивает извлечение свыше 90% в виде LiCl, однако из-за экономических соображений и трудностей при обращении с HCl-парами этот процесс не получил широкого распространения.

**2.3. Сульфатационный отжиг**

Сульфатационный отжиг — это процесс, который включает использование газообразной смеси SO2, O2 и, соответственно, SO3 для разложения структуры сподумена при температуре около 800°C. В этом процессе литий извлекается в виде сульфата лития, а остаток содержит муллит и кристобалит [17]. Возможные реакции записаны в уравнениях (7) и (8):

Li2O·Al2O3·4SiO2 + SO2 + 1/2 O2 → Li2SO4 + 1/3 Al2O3·2SiO2 + 10/3 SiO2 (T > 750°C) (7)

Li2O · Al2O3·4 SiO2 + SO2+ 1/2 O2 → Li2SO4 + Al2(SO4)3 + 4 SiO2 (T < 750°C) (8)

Сульфатационный отжиг наиболее эффективен на β-сподумене, обеспечивая степень извлечения лития от 60% до 93%. Однако α-сподумен с размерами частиц менее 30 мм также может быть обработан этим процессом.

Увеличение температуры улучшает извлечение лития, но при температуре выше 880°C извлечение уменьшается из-за плавления Li2SO4 и спекания частиц [18]. Литий также может реагировать с остатком, образуя нерастворимый силикат лития, аналогичный β-сподумену [11].

Сульфатационный отжиг под давлением (7,5-44 psi) и с противотоком SO3 над β-сподуменом может привести к извлечению Li на 99,7% при температуре от 225°C до 425°C. Однако извлечение резко снижается при температуре выше 400°C из-за реакции лития с остатком. В этом методе реакция сподумена и SO3 является твердо-газовой реакцией.

Факторы, улучшающие восстановление лития, включают снижение размера частиц и увеличение концентрации триоксида серы. Оптимальное время процесса в основном зависит от температуры, с увеличением извлечения наблюдается до ограничивающего значения, которое выше для температур, близких к 880°C. Этот процесс требует тщательного мониторинга газов, так как SO2 токсичен.

**2.4. Хлорный отжиг**

**2.4.1. Отжиг с хлорным газом**

Хлорирование сподумена хлорным газом происходит при температурах выше 1000°C. Полученный LiCl может оставаться в виде жидкости в остатке или испаряться и собираться из реактора [19]. Остаток содержит муллит и кристобалит, указывающие на то, что алюминий и кремний остаются в остатке, и их хлориды не образуются. Путем добавления тонкого углерода температура печи может быть снижена до значений между 600°C и 1000°C. Реакция углерода и кислорода в печи является экзотермической и выделяет энергию, которая помогает разложить сподумен. В этом процессе образуются SiCl2 и AlCl3, которые испаряются, в то время как LiCl остается в твердом состоянии [20]Другим побочным продуктом является CO, что является недостатком. Добавление углерода в хлорирование при обжарке не изучалось внимательно, вероятно, из-за образования газа CO.

Увеличение температуры и времени повышает степень извлечения лития. Извлечение зависит от парциального давления Cl2 и его скорости потока. Разбавление Cl2 уменьшает доступный реагент извлечения. Уменьшение скорости потока может негативно влиять на извлечение, но скорости потока выше 150 мл/мин вызывали снижение извлечения [19].

**2.4.2. Отжиг с другими источниками хлорида**

Хлорирование при обжарке с газом HCl, KCl, NH4Cl и CaCl2 было исследовано, достигая высоких степеней извлечения лития. Однако эти методы имеют свои недостатки, такие как коррозия, высокая стоимость или образование газа CO. Некоторым из этих процессов требуются более низкие температуры и меньше времени по сравнению с обжаркой с использованием газа Cl2. Отжиг сподумена с другими источниками хлорида не привлекла значительного интереса и не продвинулась дальше некоторых первоначальных исследований.

**2.5. Отжиг с добавлением натриевых солей и каустической соды**

**2.5.1. Отжиг с Na2CO3**

Отжиг β-сподумена с Na2CO3 при температуре около 1200°C приводит к извлечению лития через твердотельную реакцию, образуя Li2CO3 (уравнение (9)).

β − Li2O\*Al2O3\*4SiO2 + Na2CO3→ Li2CO3 +Na2O\*Al2O3:\*SiO2  (9)

Температура выбрана таким образом, чтобы реагенты оставались твердыми, иначе соль будет задерживаться в жидкой фазе, что приведет к низкой выходу продукта [21]. Na2CO3 является крупной молекулой, что ограничивает ее способность получить доступ ко всему литию в межузловых позициях β-сподумена. Чтобы извлечь оставшийся литий, предлагается добавить 5% масс. меньшей молекулы соли NaCl. Самое высокое извлечение, достигнутое с помощью этого метода, составило 71% после 120 минут обжарки при температуре около 1200°C. Схема процесса получения Na2CO3 показана на рисунке 1



Рисунок 1. Схематическая технологическая схема процесса отжига Na2CO3

**2.5.2. Отжиг с Na2SO4**

Отжиг литиевой руды, содержащей слюду и сподумен, с Na2SO4 при 700°C в течение 40 минут, за которой следовало выщелачивание водой, привела к извлечению 70,6% Li [22]. Авторы заметили, что образование β-сподумена начинается при 700°C, и санидин (AlLiO8Si3) начинает формироваться при 750°C. Механическая активация смеси сподумена с Na2SO4 перед обжаркой не улучшила извлечение [23]

**2.5.3. Отжиг с NaF**

В недавнем исследовании Розалес и др. [24] обжаривали β-сподумен, смешанный с NaF. Ионный обмен между NaF и сподуменом начинается при 540°C, на основе уравнения (14), согласно их термическому исследованию в диапазоне 25–800°C. Извлечение лития сильно зависит от температуры, времени и количества использованного NaF. Исследование показало, что наивысшее извлечение лития достигается при использовании вдвое большего количества NaF по отношению к стехиометрии. Увеличение времени обжарки с 15 до 60 минут привело к увеличению извлечения на 36%, достигая 88% [24].

**2.5.4. Другие натриевые соли**

Отжиг с NaNO3 и C2H3NaO2 также сообщается эффективной для извлечения лития из сподумена [25]. Однако эти соли не изучались дополнительно ни на лабораторном, ни на коммерческом уровне.

**2.5.5. Щелочной отжиг**

Отжиг с NaOH и добавлением других натриевых солей (например, NaNO3) может привести к восстановлению порядка 80%. В последующем процессе выщелачивания водой для разделения литиевой соли необходимо отрегулировать pH до 4-6 (кислотное состояние), чтобы предотвратить реакцию Li с осадком [26]. Отжиг сподумена с твердым NaOH при температурах от 400°C до 800°C [27]. В этом методе было достигнуто до 63,88% извлечения лития, при этом 99% кремния и 10% Al перешли в раствор, что может вызвать проблемы на этапах разделения и очистки, необходимых для получения высокочистых литиевых солей.

**2.6. Металлотермический процесс восстановления**

В данном методе β-сподумен вступает в контакт с расплавленной смесью алюминия и магния в атмосфере аргона при температуре 900°C. Реакция представлена уравнением (16):

Li2O\*Al2O3\*4SiO2 + 16/3 Al → Li2O\*Al2O3 + 4Si + 8/3 Al2O3 (16)

До 60% лития из начального сырья успешно извлекается и затем извлеченный литий извлекается в алюминиевый слиток, полученный в конце эксперимента. Магний облегчает процесс редукции лития, как указано в уравнении (17) [28]:

Li2O\*Al2O3 + Mg → 2Li + MgO\*Al2O3 (17)

В настоящее время метод кислотного обжига остается единственным коммерчески реализованным способом производства литиевых солей. Пирометаллургические методы, которые включают высокотемпературные обработки, сопряжены с потенциальными трудностями и ограничениями. Среди них выделяются образование газов, значительное энергопотребление и сложные операционные процедуры, что часто ограничивает их масштаб исследований до лабораторного уровня.

Несмотря на то, что некоторые из этих методов не подверглись последующему глубокому исследованию, собранные знания могут послужить ценным материалом для разработки более жизнеспособных процессов. Таблица 1 предоставляет всесторонний обзор имеющейся информации о пирометаллургических подходах.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Пирометаллургические методы извлечения лития из сподумена | Сырье | Добавки | Температурный диапазон °C | Разделение солей лития | Финальный результат | Статус исследования |
| Кислотный отжиг | β-сподумен | H₂SO₄ | 200-300 | Выщелачивание водой | HAISi₂O₆ | Индустриальный метод извлечения лития из сподумена |
| Сульфационный отжиг | β-сподумен | SO₂+O₂ | 800-900225-425 (под давлением) | Выщелачивание водоразбавленной кислотой | Муллит/кристобалит | Лабораторный масштаб |
|  | β-сподумен | Cl₂(г) | 1000-1100 | Выщелачивание водой | Муллит/кристобалит | Лабораторный масштаб |
|  | β-сподумен | HCI(г)KCI | 550-800980-1100 | Выщелачивание водой | − | Лабораторный масштаб |
| Хлорный отжиг |  | NH₄Cl | 250-750 |  |  |  |
|  |  | CaCl₂ | 800-1200 | Собирание пара LiCI | CaAI₂Si₂O₈ |  |
|  |  | MgCl₂-CaCl₂ 12H₂0 (тахигидрат) | 550-1200 | Выщелачивание водой и кислотой | Mg₂SiO₄MgOMg(OH)₂ |  |
|  | α-сподумен | Na₂SO₄ | 700-1200 | Выщелачивание водой | NaAlSi₂O₆ |  |
| Отжиг натриевыми солями | β-сподумен | Na₂CO₃+NaCl | 850-1200 |  | NaAlSiO₄ | Лабораторный масштаб |
|  | NaF | 600-800 | Промывка водой и выщелачивание H₂SO₄ | АльбитНефелин |  |
| Щелочной отжиг | α-сподумен | NaOH | 250-350 | Выщелачивание водой | Na₂SiO₃ | Лабораторный масштаб |
| Процесс металлотермического восстановления | β-сподумен | Расплавленный алюминий- магний | >900 | Выщелачивание водой | − | Лабораторный масштаб |

Таблица 1. Пирометаллургические методы извлечения лития из сподумена.

**3. Гидрометаллургическая обработка**

Гидрометаллургическая обработка была исследована с использованием кислотных и щелочных систем выщелачивания. Основные результаты исследований в этой области суммируются в следующих подразделах.

**3.1. Кислотное выщелачивание**

**3.1.1. Выщелачивание с HF**

HF способен разлагать β-сподумен и образовывать LiF. Побочные продукты реакции могут быть использованы для производства криолита, Na3AlF6, и гексафторокремнезема, Na2SiF6. Несмотря на низкие требования к температуре процесса (~ 70°C) и короткое время выщелачивания (25 мин), использование HF вызывает опасения по безопасности. Такие факторы, как температура, время, кислотность, размер частиц и плотность пульпы, влияют на эффективность извлечения [29].

**3.1.2. Выщелачивание смесью HF и H2SO4**

Исследования показали, что α-сподумен растворяется в смеси HF и H2SO4, и литий извлекается согласно уравнению (21). Добавление H2SO4 способствует извлечению лития, ослабляя связь между Si-O и Al-O и превращая нерастворимые фториды в сульфаты. При определенных условиях удалось достичь 96% извлечения лития.

**3.1.3. Процесс SiLeach®**

Процесс SiLeach®, разработанный компанией Lithium Australia, использует смесь CaF2 и H2SO4 для ускорения выщелачивания. При температуре выщелачивания, поддерживаемой около 100°C, этот процесс считается более безопасным, чем те, которые требуют более высоких температур. Процесс SiLeach® исключает необходимость кальцинации, что снижает производственные затраты.

**3.1.4. Выщелачивание с HCl**

Извлечение Li из сподумена путем выщелачивания с HCl является одним из старейших методов восстановления лития. Более высокое извлечение Li может быть достигнуто при точке кипения кислоты. Однако подробная информация об этом процессе остается коммерческой тайной.

**3.2. Выщелачивание щелочными металлическими солями**

Выщелачивание щелочными металлическими солями было впервые предложено Линдбладом, Вальденом и Сивандером [30], и с тех пор было исследовано несколько различных щелочных металлических солей для выщелачивания. Из-за медленной реакции при атмосферном давлении выщелачивание этими реагентами проводится в герметичной емкости (автоклаве) при температурах до 300°C.

**3.2.1. Выщелачивание с NaCl**

Выщелачивание сподумена с NaCl включает реакцию, при которой NaCl взаимодействует со сподуменом, образуя хлорид лития и гидрат силиката натрия и алюминия. Энергия активации этой реакции указывает на то, что скорость контролируется явлениями диффузии. Добавление Ca(OH)2 в раствор предотвращает образование слоя нерастворимых силикатов, которые могут негативно влиять на протекание реакции и задерживать удаленный литий. Оптимальное соотношение Na/Li в исследовании составляло 2,8. Увеличение температуры, времени и уменьшение размера частиц может увеличить извлечение лития. Однако этот метод не был дополнительно изучен с момента начального эксперимента.

**3.2.2. Выщелачивание с Na2CO3**

Выщелачивание сподумена с Na2CO3 включает реакцию, которая образует карбонат лития и силикат алюминия и натрия. Скорость реакции также контролируется явлениями диффузии. Увеличение температуры существенно влияет на извлечение лития, как и увеличение времени, концентрации выщелачивающего агента и уменьшение размера частиц. Оптимальная плотность пульпы и скорость перемешивания должны поддерживаться для обеспечения эффективного массопереноса между сподуменом и выщелачивающим реагентом.

**3.2.3. Выщелачивание с Na2SO4**

В недавнем исследовании Куанг и соавторы [31] провели выщелачивание β-сподумена с использованием раствора Na2SO4 для замены ионов Li+ на Na+. Тем не менее, следует отметить, что добавление CaO или NaOH является стандартным условием для усиления процесса выщелачивания. Были результаты исследования различных факторов для оценки их эффективности при извлечении. Получены результаты, согласно которым допускается извлечение лития при температуре 230°С в течение 3 часов. Введение привело к значительному увеличению добычи, повышая его примерно с 25% (при отсутствии CaO или NaOH) до 90,76% CaO и 87,34% NaOH при добавлении в количестве 2% по массе относительно руды.

Тогда как дополнительное добавление CaO не оказало заметного влияния на извлечение Li, увеличенного количества NaOH, повышенного уровня pH системы. Это повышение pH оказалось более благоприятным для взаимодействия между Li+ и остаточными компонентами [26, 32], что привело к образованию виргилита (LixAlxSi3-xO6) в остаточной осадке. Оптимальный размер частиц, определенный в этом методе, составил примерно 40 мкм для размера частиц D90 (что означает, что 90% частиц проходят через этот размер). Уменьшение размера частиц ниже этого порога в 40 мкм привело к снижению эффективности экономики. Побочные продукты этого процесса обработки Анальцимом (NaAlSi2O6·H2O) и нереагировавшим β-сподуменом.

**3.3. Щелочные методы выщелачивания лития из сподумена**

Эдисон [33] предложил метод извлечения лития из сподумена с использованием известковой смеси, нагреваемой при 77-82°C в течение 40-60 дней. В то же время Николсон [34]достиг более 90% извлечения лития путем переваривания β-сподумена с известью и горячей водой при температурах между 100°C и 205°C и давлениях от 15 до 250 psi. Ановитц и др. [35] запатентовали промышленный процесс, включающий реакцию сподумена с гидроксидом натрия или калия при 200°C-300°C.

Кавецки и Коул [36] сообщили о формировании Li2SO4 путем выщелачивания сподумена с NaOH при его точке кипения, затем переваривания и выщелачивания водой и H2SO4. Катович [37] достиг 99% извлечения лития при 240°C с соотношением 2,8 щелочного к сподумену после 4 часов выщелачивания. Процесс LieNA®, разработанный компанией Lithium Australia, извлекает литий из тонких хвостов сподумена путем реакции сподумена и каустической соды в автоклаве для образования литиевого содалита.

Сонг и др. [38] изучили щелочное выщелачивание α-сподумена при температурах от 160°C до 250°C и обнаружили, что наибольшая скорость извлечения (> 90%) происходила при 250°C. Они также сообщили, что добавление 0,5% масс. CaO улучшает извлечение лития и приводит к образованию натрий-кальций цеолита (NaCaHSiO4). Увеличение времени выщелачивания и концентрации NaOH положительно влияет на извлечение лития, причем максимальное извлечение составляет 93,3% при 250°C в течение 6 часов с использованием концентрации NaOH 400 г/л и соотношения жидкость/твердое вещество 7 мл/г.

**3.4. Биологическое выщелачивание сподумена**

Сподумен проявляет нестабильность в естественных условиях, в зонах выветривания пегматитовых месторождений обнаруживаются различные микроорганизмы. Эти микроорганизмы могут ускорять выщелачивание Li, Al и Si в химическом выщелачивании сподумена, образуя органические кислоты, такие как щавелевая кислота и лимонная кислота[39, 40]. Исследования биологического выщелачивания с использованием Aspergillus niger показали, что α-сподумен относительно инертен, тогда как более высокие значения лития были получены из β-сподумена[41].

Для биологического выщелачивания сподумена требуется дополнительное исследование для оценки его коммерческой жизнеспособности, поскольку степень извлечения лития около 7% после 30 дней выщелачивания может быть экономически неоправданной. Гидрометаллургические методы в основном включают выщелачивание β-сподумена, которое включает стадию кальцинации при температуре около 1000°C. Выщелачивание α-сподумена с использованием HF или фторидов требует тщательного проектирования для безопасного обращения с HF. В таблице 2 подробно представлены

гидрометаллургические процессы извлечения лития из сподумена.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Гидрометаллургические методы извлечения лития из сподумена | Сырье | Добавки | Температурный диапазон °C | Остаток |
|  | α и β-сподумены | HF | 70-100 | Криолит анальцим из гексафторсиликата |
| Кислотное выщелачивание | α и β-сподумены | H₂SO₄+HF | ~100 |  |
|  | α-сподумен | H₂SO₄+CaF₂(Силикат) | ~100 | − |
|  | β-сподумен | CHl | 90-100 |  |
| Выщелачивание солей щелочных металлов | β-сподумен | NaCl+CaOH | 150-250 | Анальцим |
|  |  | Na₂CO₃ | 150-260 |  |
|  |  | Na₂CO₄ | 150-230 |  |
| Щелочное выщелачивание | α и β-сподумены | NaOH | 200-300 | ………….. |
| Биовыщелачивание | β-сподумен | Penicillium purpurogenumAspergillus nigerRhodotorula | − | − |

Таблица 2. Гидрометаллургические методы извлечения лития из сподумена.

**4. Текущее состояние извлечения лития из сподумена**

Благодаря более экономическому и экологически безопасному процессу извлечения лития, рассолы по-прежнему являются основным источником получения лития. В настоящее время примерно 50% лития добывается из рассолов, около 40% лития на рынке производится из литиевых минералов, в основном сподумена, и оставшиеся 10% из глин и батарейных отходов[42].

Как было обсуждено ранее, доминирующим методом извлечения лития из сподумена остается кислотное обжигание с использованием концентрированной H2SO4. Ведущий китайский производитель литиевых солей из сподумена использует этот метод для производства литиевых солей для рынка литий-ионных аккумуляторов. Например, китайский завод Jiangsu Lithium начал производство в 2012 году [43], достигнув начальной чистоты литиевой карбоната 99,5% благодаря кислотному обжиганию. Точно так же в 2017 году Nemaska Lithium начала производство высококачественного литиевого гидроксида из проекта Whabouchi в Квебеке, Канада, используя кислотное обжигание [44].

Заводы Tianqi Lithium и Albemarle Kemerton в Западной Австралии также начали производство LiOH в 2019 и 2021 годах соответственно. Оба завода применяют метод кислотного обжигания для извлечения лития из сподумена [45, 46].

Помимо кислотного обжигания сподумена, завод, производивший Li2CO3 путем частичного извлечения с использованием Na2CO3, был создан в Квебеке, Канада, в начале 1960-х годов. Однако из-за недостаточного спроса на литий завод прекратил работу в 1965 году. В 1979 году Оливье и Неннигер[47] экспериментировали с непрерывным извлечением сподумена с использованием Na2CO3. Несмотря на перспективность процесса, его дальнейшее исследование или масштабирование не были проведены.

Neometal провела масштабные испытания выщелачивания сподумена с использованием HCl, и ее литиевый завод в Калгурли начала производство LiOH по этому методу в 2021 году [48].

С другой стороны, Lithium Australia заявила о успешных испытаниях на пилотном масштабе метода Sileach®, что указывает на то, что текущий метод извлечения лития из сподумена, основанный на кислотном обжигании, может претерпеть быстрые изменения из-за высокого спроса на литий.

**5. Заключение**

Извлечение лития из сподумена привлекло значительный научный интерес в последние годы, с методами, направленными на полное разложение сподумена или селективное извлечение лития. Процессы извлечения могут включать пирометаллургию, гидрометаллургию или комбинацию обоих методов. Традиционный процесс декрепитации, кислотный отжиг и водного выщелачивания используется уже более 50 лет, но он может приводить к появлению примесей, требующих дополнительной очистки.

Гидрометаллургические методы извлечения показали обнадеживающие результаты в отношении скорости извлечения лития, особенно при применении к β-сподумену. Растворы натриевых солей могут облегчить извлечение лития путем ионного обмена, минимизируя растворение других элементов. Недавно разработанные процессы для прямого гидрометаллургического извлечения лития из α-сподумена, такие как SiLeach®, показали обнадеживающие результаты и потенциально более низкое энергопотребление и риски.

Факторы, такие как температура, тип и дозировка реагента для выщелачивания, время реакции, размер частиц, скорость перемешивания и плотность пульпы, влияют на извлечение лития, требуя оптимизации для коммерческих процессов. Экономическая целесообразность каждого метода зависит от скорости извлечения лития, затрат на обработку и рыночной стоимости конечного продукта лития, при этом затраты на очистку играют значительную роль.

**REFERENCES**

1 Egbue O, Long S (2012) EMJ - Engineering Management Journal 24:52–62. http://dx.doi.org/10.1080/10429247.2012.11431947

2 Salakjani NK, Singh P, Nikoloski AN (2020) Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 41:335–348. http://dx.doi.org/10.1080/08827508.2019.1643343

3 Tran T, Luong VT (2015) Lithium Production Processes, Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling. Elsevier Inc., pp 81–124. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-801417-2.00003-7

4 Choubey PK, Kim MS, Srivastava RR, Lee JC, Lee JY (2016) Miner Eng 89:119–137. http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010

5 Meshram P, Pandey BD, Mankhand TR (2014) Hydrometallurgy 150:192–208. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012

6 Swain B (2017) Sep Purif Technol 172:388–403. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031

7 Ellestad, R. B., and K. M. Leute 1950. Method of extracting lithium values from spodumene ores U.S Patent No. 2516109.

8 Zelikman, A. N., O. E. Krein, and G. V. Samsonov. 1966. Metallurgy of rare metals (translated from Russian), 458. Washington, DC: NASA and National Science Foundation.

9 Hayes, E. T., F. P. Williams, and W. M. Sternberg. 1950. Production of lithium chloride from spodumene. U.S Patent No. 2533246.

10 Salakjani NK, Nikoloski AN, Singh P (2017) Miner Eng 100:191–199. http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.11.004

11 Salakjani NK, Singh P, Nikoloski AN (2019) Miner Eng 138:161–167. http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2019.05.003

12 Lajoie-Leroux F, Dessemond C, Soucy G, Laroche N, Magnan JF (2018) Miner Eng 129:1–8. http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2018.09.011

13 Chen Y, Tian Q, Chen B, Shi X, Liao T (2011) Hydrometallurgy 109:43–46. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.05.006

14 Lajoie-Leroux F, Dessemond C, Soucy G, Laroche N, Magnan JF (2018) Miner Eng 129:1–8. http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2018.09.011

15 Robinson, G. 1961. Recovery of Lithium from ore. U.S Patent No. 2983576.

16 Sitando O, Crouse PL (2012) Int J Miner Process 102–103:45–50. http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2011.09.014

17 MacEwan, J. U. 1961. Method of producing lithium sulfate from alpha and beta spodumene. U.S Patent No. 2972517.

18 Sharratt, H. J. 1955. The extraction of lithium from spodumene. MSc Thesis, McGill University, Canada.

19 Barbosa LI, Valente NG, González JA (2013) Thermochim Acta 557:61–67. http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.01.033

20 MacDougall, A. J. 1926. Chloride Production. Canada Patent No. 265449.

21 Santos LL dos, Nascimento RM do, Pergher SBC (2019) Chemical Engineering Research and Design 147:338–345. http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2019.05.019

22 Natasha NC, Lalasari LH, Rohmah M, Sudarsono JW (2018) METALURGI EKSTRAKSI LITIUM DARI β-SPODUMEN HASIL DEKOMPOSISI BATUAN SEKISMIKA INDONESIA MENGGUNAKAN ADITIF NATRIUM SULFAT.

23 Setoudeh N, Nosrati A, Welham NJ (2018) Mongolian Journal of Chemistry 19:44–48. http://dx.doi.org/10.5564/mjc.v19i45.1090

24 Rosales GD, Resentera ACJ, Gonzalez JA, Wuilloud RG, Rodriguez MH (2019) Chemical Engineering Research and Design 150:320–326. http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2019.08.009

25 Schreck, A. E. 1957. Lithium. Mineral yearbook, 765–71.

26 Han G, Gu D, Lin G, Cui Q, Wang H (2018) Hydrometallurgy 177:109–115. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.004

27 Lee S (2018) Extraction of lithium from spodumene by alkali fusion. MSc Thesis, Department of Energy Systems Engineering, The Graduate School, Seoul National University, Korea.

28 Mast E (1989) " Lithium Production from Spodumene.

29 Rosales GD, Ruiz MDC, Rodriguez MH (2014) Hydrometallurgy 147–148:1–6. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.009

30 Lindblad, A. R., S. J. Walldén, and K. A. Sivander. 1943. Method of recovering lithium from minerals. U.S Patent No. 2331838.

31 Kuang G, Liu Y, Li H, Xing S, Li F, Guo H (2018) Hydrometallurgy 177:49–56. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.02.015

32 White, G. D., and T. N. McVay. 1958. Some aspects of the recovery of lithium from spodumene. Metallurgy and Ceramics U. S. Atomic Energy Commission ORNL 2450 17.1-17.

33 Edison, T. A. 1928. Production of alkali metal compounds from silicates containing them. U.S Patent No. 1678246.

34 Nicholson, C. M. 1946. Production of lithium compounds. U.S Patent No. 2413644.

35 Anovitz, L. M., J. G. Blencoe, and D. A. Palmer. 2006. Method of extracting lithium. U.S Patent No. 20060171869A1.

36 Kawecki, H. C., and A. J. Cole. 1961. Extraction of lithium. U.S Patent No. 3007770.

37 Catovic, E. 2018. Caustic digestion process. International Patent No. WO2018/023159 A1.

38 Song Y, Zhao T, He L, Zhao Z, Liu X (2019)Hydrometallurgy. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105141

39 Rezza I, Salinas E, Elorza M, Sanz De Tosetti M, Donati E (2001) Mechanisms involved in bioleaching of an aluminosilicate by heterotrophic microorganisms.

40 Salinas E, Calvente V, Benuzzi D, Sanz de Tosetti M, Ez Z A IR, Al In A S ES, et al. (1997) Extraction of lithium from spodumene by bioleaching.

41 Torma AE, Singh AK (1993) Acidolysis of coal fly ash by Aspergillus niger.

42 Kavanagh L, Keohane J, Cabellos GG, Lloyd A, Cleary J (2018)Resources. http://dx.doi.org/10.3390/resources7030057

43 Li H, Eksteen J, Kuang G (2019)Hydrometallurgy. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105129

44 Nemaska lithium. 2019. www.nemaskalithium.com.

45 Albermarle. 2019. www.albemarle.com/businesses.

46 Lithium WA. 2018. www.lithiumwa.com.au/first-lithium-hydroxideplant- in-australia/.

47 Olivier, C. A., and E. H. Nenniger. 1979. Continuous process for the production of lithium carbonate. Canadian Mining and Metallurgical CIM Bulletin 72:131–36.

48 Neometals. 2019. www.neometals.com.au.

**А. К. Сейпиев*1***\***, А. Нурпеисова*2***

1 «Аккумуляторлар институты» ЖШС, Астана, Қазақстан

2 National laboratory Astana, Астана, Казахстан

\*(e-mail: adilol98@gmail.com)

**Сподуменнен литийді алудың әртүрлі әдістері**

Бұл мақала стратегиялықтан маңызды элементтің негізгі кезеңі болатын сподумен концентраттарынан литийді пайдалану және өтеулердің соңғы жетістіктерінің өзіндігі туралы ең соңғы барыстардың қорытынды бақылауын білдіреді. Көбінесе зерттеу проекттер арқылы зерделі және алдын ала өңделген β-сподуменнен шығаруларды толық бақылап шығылу жүйесі, осы процестің тиістілігін әсер етуші негізгі факторларды анықтау және оптимальды өңдеу параметрлерін анықтауда болды.

Көптеген жасалған әдістер, әрекеттік және техникалық мүмкіндікке байланысты ақиқатпен жеткізілгендер, қазіргі уақытта лабораториялық зерттеулер көзінде қалды. Бірақ басқалар доработкаланып, сәтті сәтті қолданылады. Мәтін туралы бар білімдік қорытындылық анализы, бұл зерттеудің негізгіді тиімдідігін көрсетеді, алдыңғы литий шығару бойынша бұрынғы зерттеулерді деңгейлендіруді көрсетеді.

Мақала бұл зерттеу бағыты мен орындалу мүмкіндіктерінің маңыздылығын бекіту, алдындаша өңдеуден кейінгі сподумен концентраттарынан литийді шығару үшін қазіргі уақыттағы техникалық әдістерді толық көрсету арқылы үлгілікті танытуға арналған толық шұғыл мақалады. Барлығымен, бұл саладағы зерттеудің ағымдық жағдайы мен нәтижелерді орнату мүмкіндіктеріне арналған қолданбалардың көрсетуін ұсынады.

*Түйін сөздер:* литий; экстракция; сподумен; гидрометаллургия; пирометаллургия

A.K.Seipiyev1\*, A. Nurpeissova2

1Institute of batteries LLP, Astana, Kazakhstan

2Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

\*(e-mail: adilol98@gmail.com)

**Various ways of extraction of lithium from spodumene**

Lithium is one of the key elements in modern technologies, especially in the development of lithium-ion batteries, which are used in electric vehicles and a variety of portable devices. Its extraction from natural sources, including the mineral spodumene, plays an important role in the supply of this important element. The purpose of this review is to study and compare various methods of lithium extraction from spodumene. Objects of research: Within the framework of this review, two main methods of lithium extraction from spodumene are distinguished.

Pyrometallurgical includes high-temperature processing of spodumene, which allows to isolate lithium. It is considered efficient, although it also consumes more energy.

Hydrometallurgical is based on the use of chemical reactions and solvents to extract lithium. This method is more environmentally friendly, but may require more sophisticated technologies.

The results of the study indicate that each of these methods has its advantages and limitations. The choice of method depends on the specific mining conditions and set goals, including aspects of efficiency, cost and environmental sustainability. In conclusion, it can be emphasized that the extraction of lithium from spodumene is a complex process where a balance is needed between high productivity and consideration of the environment. The development of new technologies and methods will play an important role in meeting the growing demand for lithium and in creating a more sustainable energy infrastructure in the future.

*Keywords:* lithium; extraction; spodumene; hydrometallurgy; pyrometallurgy

1. [↑](#footnote-ref-1)
2. [↑](#footnote-ref-2)