МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

«ПОЛТАВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА ІМЕНІ ЮРІЯ КОНДРАТЮКА»

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

за матеріалами IX Всеукраїнської науково-практичної конференції

«ЕЛЕКТРОННІ ТА МЕХАТРОННІ СИСТЕМИ:

ТЕОРІЯ, ІННОВАЦІЇ, ПРАКТИКА»

10 листопада 2023 року

Полтава 2023

УДК 622.7
***О.Г. Дрючко**, к. х. н., доцент,*
***В.В. Соловйов**, д. х. н., професор,*
***Н.В. Бунякіна**, к. х. н., доцент,*
***Д.Ю. Гончар**, студентка,*
***Я.С. Пащенко**, студент*
Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ ЗБАГАЧЕННЯ ЛІТІЄВОЇ РУДНОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА LI-ІОННИХ ЕЛЕКТРИЧНИХ НАКОПИЧУВАЧІВ НА РОДОВИЩАХ УКРАЇНИ

Запаси літію в Україні недостатньо вивчені і потребують дорозвідки. Для геологічного вивчення, видобутку сировини та подальшої переробки кінцевого матеріалу необхідні мільйоні інвестиції та сучасні технології. Це обумовлено геологічною особливістю покладів. В Україні літій можна видобувати тільки шахтним способом. Для цього потрібно будувати шахти і збагачувати руду до товарної продукції (сподуменового або петалітового концентрату), враховуючи ще і її поліметалічний характер.

У зв'язку з низьким вмістом літію в мінералах сучасні методи переробки літієвої сировини гідрометалургійні. У гідрометалургійній переробці існує два основні технологічні етапи:

1) розкладання сировини, в результаті якого літій переводиться у водорозчинну або летючу форму;

2) концентрування літію хімічними методами та відокремлення від супутніх домішок.

Визначальною стадією технологічної схеми є розкладання концентрату. У кислотах природні мінерали не розчиняються. При нагріванні сподумен монотропно перетворюється на високотемпературну модифікацію:

$$\alpha\text{-Li(Na)Al[Si}_2\text{O}_6\text{]} \rightarrow \beta\text{-Li(Na)[AlSi}_2\text{O}_6\text{]}.$$

Перехід супроводжується збільшенням питомого об′єму мінералу на 24% і зменшенням густини до 2,4 г/см^3. Внаслідок виникнення термічних напружень мінерал розсипається в порошок. Залежно від складу перехід природного α-сподумена у високотемпературну β-модифікацію відбувається при 950-1150 ºС.

У високотемпературній модифікації – алюмосилікаті літію з тетрагональною кристалічною градкою в кожному третьому кремній-кисневому тетраедрі кремній заміщений атомами алюмінію. Виникають зв'язки Si - O - Al, які менш міцні, ніж зв'язки Si - O – Si та досить легко руйнується кислотами. Поліморфізм сподумена (так звана декрипітація) – одна з найважливіших властивостей мінералу, яка широко використовуються в практиці збагачення сподуменових руд. Процес розпаду петаліту на кварц і β-сподумен оборотній, при 600 – 700ºС він зміщений у бік утворення сподумена:

$$\text{Li[AlSi}_4\text{O}_{10}\text{]} \leftrightarrow \beta\text{-Li[AlSi}_2\text{O}_6\text{]} + 2\text{SiO}_2\,.$$

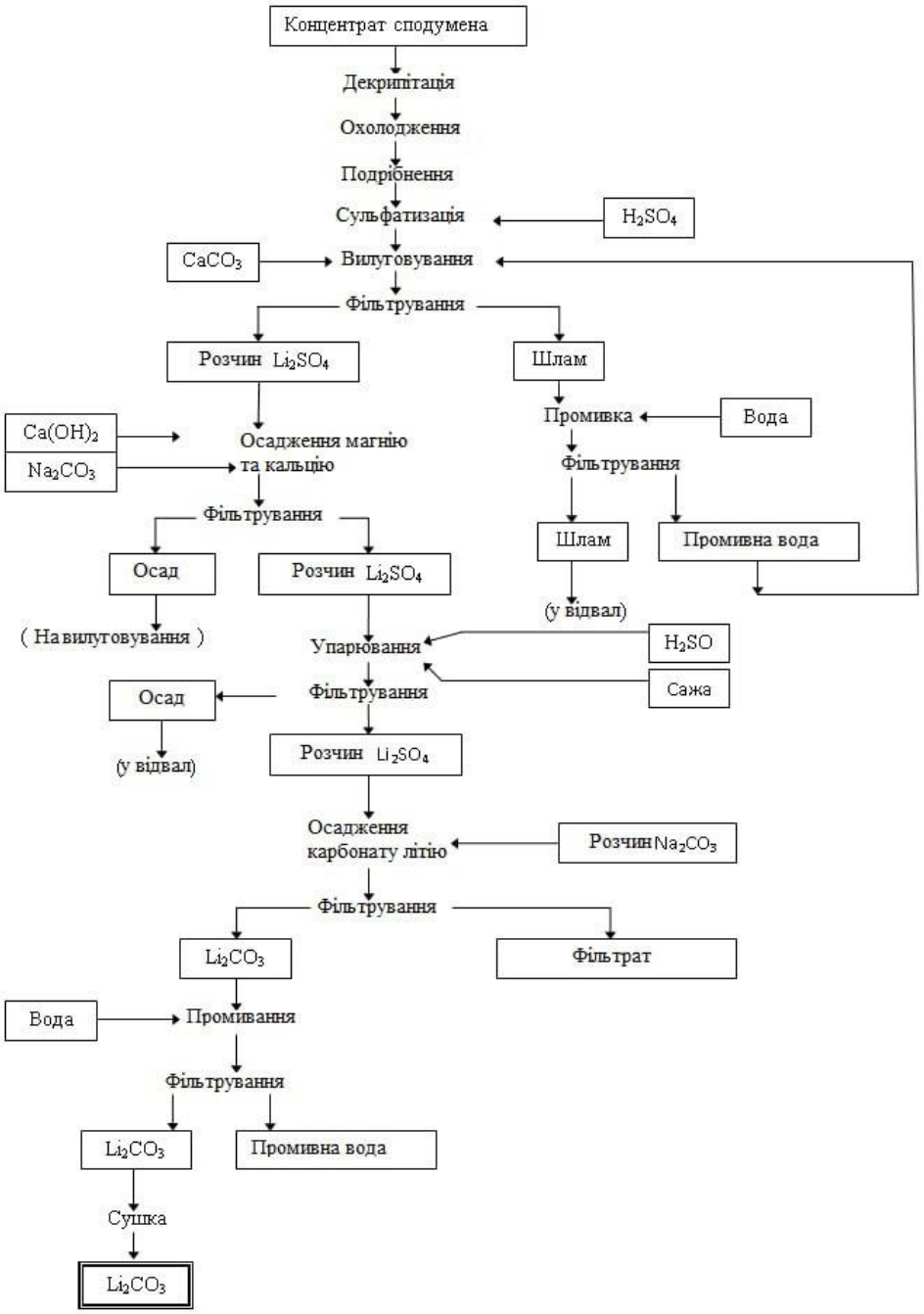

Рис. 1. Технологічна схема переробки сподумену сірчанокислотним методом

Вихідною сировиною є концентрат сподумену, що містить 3-4 % Li_2O. Перед сульфатизацією концентрат випалюють у трубчастій печі. При 1100 ºС за 10-20 хв. ступінь α → β переходу сподумену – 99-100 %. Після відпалу β-сподумен, що утворився, охолоджують до 90-120 ºС і подрібнюють до 0,074 мм. Подрібнений спек змішують з 93 % сірчаної кислотою, взятої з 35-40 % надлишком по відношенню до теоретичної кількості. Температура сульфатизації – 250 ºС. Потім реакційну масу вилуговують водою в реакторі при безперервному перемішуванні, там же проводиться нейтралізація надлишку сірчаної кислоти карбонатом кальцію до pH 6-6,5. Нейтралізована маса

надходить на фільтр, на якому нерозчинний залишок промивають водою, а промивні води використовують для вилуговування нової порції спеку. Потім залишок виводять із процесу як відвальний продукт, втрати літію з ним не перевищують 1%.

Розчин після вилуговування містить близько 100 г/л сульфату літію та домішки Mg, Ca, Al, Fe, які до виділення літію мають бути видалені. Спочатку розчин очищають від магнію, який зазвичай супроводжує літію у руді. Для виділення магнію у вигляді гідроксиду розчин нейтралізують вапном до pH 12-14. Потім осаджують кальцій у вигляді $CaCO_3$ при обробці розчину кальцинованою содою. Після видалення осадів $Mg(OH)_2$ та $CaCO_3$ фільтруванням розчин залишається забрудненим алюмінієм (із рудної сировини) та залізом (внаслідок корозії сталевих трубопроводів). У зв'язку з цим при подальшому випаровуванні у випарний апарат подається сірчана кислота до pH, необхідного для осадження гідроксидів заліза та алюмінію. Упарювання розчину проводять до вмісту сульфату літію 200 г/л.

Після упарювання у розчин додають газову сажу для знебарвлення розчину, яка видаляється разом з осадом гідроксидів. Розчин перекачують в реактор, в якому осаджується карбонат літію насиченим розчином кальцинованої соди при 90 ºС. Li_2CO_3 осаджується у вигляді дрібних білих кристалів, що добре фільтруються. Після відділення маткового розчину кристали Li_2CO_3 промивають деіонізованою водою; два промивання дозволяють отримувати 96-97% карбонат літію. Для отримання сухого технічного продукту вологий карбонат піддається вакуумному сушінню (70 – 85 кПа).

ВИСНОВКИ

• Масове використання літію у виробництві літій-іонних акумуляторів [1], випуску сплавів, кольоровій та чорній металургії, ядерній промисловості зробило його стратегічним матеріалом у сучасному індустріальному суспільстві. Його споживання набуває вибухове зростання. Наявність власних родовищ літію та вітчизняних технологій його вилучення з руди та рідких середовищ є життєво необхідним для України та першочерговим завданням у процесі імпортозаміщення критично важливих матеріалів та технологій.

• Запропонована сірчанокислотна схема переробки β-сподумену, має ряд переваг:

– скорочення енергоємних операцій (стадії декрипітації та сульфатизації завершуються за 10 – 20 хв.);

– використання у процесі нелетючої сірчаної кислоти;

– при переробці 3-4 %-них по Li_2O концентратів вилучення літію - 85-90 %;

– вихід літію в карбонат із руди – 50-55 %.

ЛІТЕРАТУРА:

1. High-Energy Lithium-Ion Batteries: Recent Progress and a Promising Future in Applications / Jingjing Xu, Xingyun Cai, Songming Cai, Yaxin Shao, Chao Hu,

Shirong Lu, and Shujiang Ding // Energy Environ. Mater. 2023, 6, e12450 DOI: 10.1002/eem2.12450

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES FOR THE ENRICHMENT OF LITHIUM ORE RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF LI-ION ELECTRIC ACCUMULATORS AT THE DEPOSITS OF UKRAINE

***O. Dryuchko**, Ph.D., Associate Professor,*
***V. Soloviev**, Doctor of Chemical Sciences, Professor,*
***N. Bunyakina**, Ph.D., Associate Professor,*
***D. Honchar**, student,*
***Ya. Pashchenko**, student*
National University «Yuri Kondratyuk Poltava Polytechnic»

UDC 621.34

***O. Shefer**, Doctor of Science, professor,*
***O. Kushch**, postgraduate,*
***Ya. Sheptun**, postgraduate*
National University «Yuri Kondratyuk Poltava Polytechnic»

ASSESSMENT OF THE INFLUENCE OF NONLINEARITIES ON THE DISTORTION OF THE USEFUL SIGNAL

Distortions of a weak useful signal in its frequency band at the output of the amplifier under the action of a powerful interference at the input, which turns the amplifier into a non-linear mode, are due to the following non-linear effects [1]:

– amplitude-amplitude cross modulation (by transferring the amplitude modulation of interference to the signal envelope);

– amplitude-phase cross-modulation (by transferring the amplitude modulation of interference to the signal phase);

– by mutual modulation (falling of intermodulation components of the signal and interference, interference and noise, several interferences, etc. in the band of the field signal);

– inertia in relation to the envelope (changes in the envelope of a weak useful signal at the output of the amplifier will not be synchronous with rapid changes in the envelope of powerful interference at the input).

In addition, in a particular case, the useful signal can be strongly distorted or even practically suppressed by one of the interference harmonics when it enters the useful signal band. This will happen if the interference frequency is less than the frequency of the useful signal by an integer number of times [2].

If the useful signal is not suppressed by the interference harmonics, then the interference itself and its harmonics, as well as the harmonics of the useful signal and intermodulation components can be suppressed in the following high-frequency and low-frequency cascades of the receiver containing bandpass filters and low-pass filters following the low-noise amplifier (LSA).