

Міністерство освіти і науки України

Національна академія наук України

Мала академія наук України

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

«Академічна й університетська наука: результати та перспективи»

Збірник наукових праць
за матеріалами

XVI Міжнародної науково-практичної конференції

12 – 13 грудня 2023 року

Полтава 2023

УДК 622.7

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ ПЕРЕРОБЛЕННЯ СПОДУМЕНОВОГО
КОНЦЕНТРАТУ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА
ЛІ-ІОННИХ ЕЛЕКТРИЧНИХ НАКОПИЧУВАЧІВ НА РОДОВИЩАХ
УКРАЇНИ

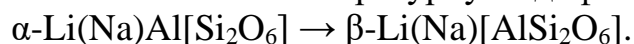
О.Г. Дрючко, В.В. Соловйов, Н.В. Бунякіна, Д.Ю. Гончар, Я.С. Пашенко,
Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»
dog.chemistry@gmail.com

Запаси літію в Україні недостатньо вивчені і потребують дорозвідки. Для геологічного вивчення, видобутку сировини та подальшої переробки кінцевого матеріалу необхідні мільйони 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:



Перехід супроводжується збільшенням питомого об'єму мінералу на 24% і зменшенням густини до 2,4 г/см³. Внаслідок виникнення термічних напружень мінерал розсіпається в порошок. Залежно від складу перехід природного α -сподумена у високотемпературну β -модифікацію відбувається при 950-1150 °С.

У високотемпературній модифікації – алюмосилікаті літію з тетрагональною кристалічною ґраткою 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 – 700°C він зміщений у бік утворення сподумена:



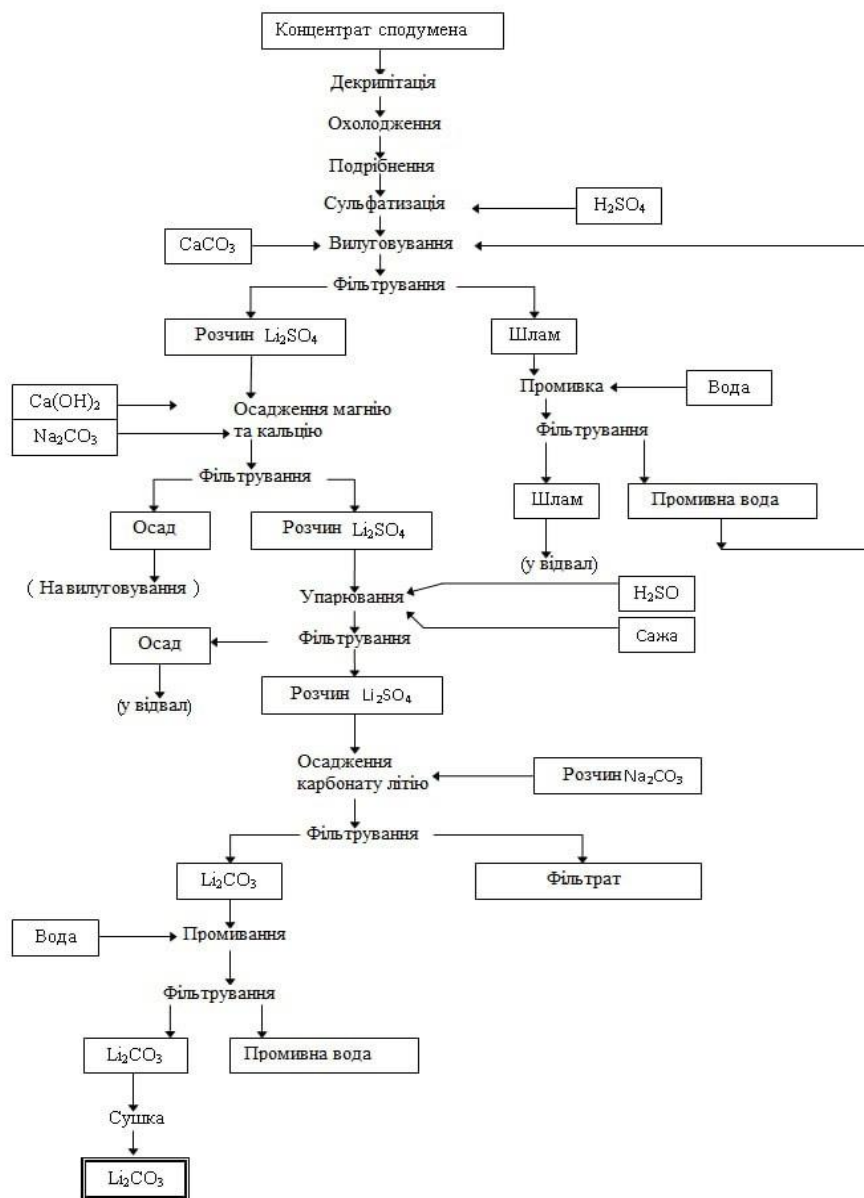


Рис. 1. Технологічна схема переробки сподумену сірчанокислотним методом

Вихідною сировиною є концентрат сподумену, що містить 3-4 % Li_2O . Перед сульфатизацією концентрат випалюють у трубчастій печі. При $1100\text{ }^\circ\text{C}$ за 10-20 хв. ступінь $\alpha \rightarrow \beta$ переходу сподумену – 99-100 %. Після відпалу β -сподумен, що утворився, охолоджують до $90\text{-}120\text{ }^\circ\text{C}$ і подрібнюють до $0,074\text{ мм}$. Подрібнений спек змішують з 93 % сірчаної кислотою, взятої з 35-40 % надлишком по відношенню до теоретичної кількості. Температура сульфатизації – $250\text{ }^\circ\text{C}$. Потім реакційну масу вилуговують водою в реакторі при безперервному перемішуванні, там же проводиться нейтралізація надлишку сірчаної кислоти карбонатом кальцію до рН 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 рН 12-14. Потім осаджують кальцій у вигляді CaCO_3 при обробці розчину кальцинованою содою. Після видалення осадів $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 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 рН, 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 °С. 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 сірчано-кислотна 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 складає 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