

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИТИЯ ИЗ ПЕТАЛИТОВОЙ РУДЫ ХЛОРИДОВОЗГОНОЧНЫМ ОБЖИГОМ

© 2022 г. И.М. Комелин*

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 04.03.21 г., подписана в печать 15.04.21 г.

Аннотация: Проведены полупромышленные испытания хлоридовозгоночной технологии извлечения лития из петалитовой руды с попутным получением цементного клинкера. Определены основные технико-экономические показатели производства карбоната лития. Метод хлоридовозгоночного обжига позволяет совместить обжиг руды и возгонку лития с процессом получения (обжигом) портландцементного клинкера. Таким образом появляется возможность распределить энергозатраты высокотемпературного обжига на гораздо больший объем продуктов — клинкер и соли лития. Извлекаемый литий в виде паров хлорида лития улавливается водным поглотительным раствором, имеющим многократно меньший объем по сравнению с объемами выщелачивающих растворов в известковой, сернокислотной или автоклавной щелочной технологиях. Соответственно уменьшаются потоки перерабатываемых растворов, что существенно экономит реактивы и энергию при их переработке, а также значительно снижает капитальные затраты на емкостное оборудование. Благодаря высокому содержанию в литиевых алюмосиликатных рудах оксидов алюминия и кремния возможно их использование в производстве цементного клинкера вместо глинистого компонента шихты.

Ключевые слова: литий, петалит, хлоридовозгоночный обжиг, карбонат лития, портландцементный клинкер, цемент.

Комелин И.М. — вед. эксперт Центра инжиниринга промышленных технологий НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: komelin@mail.ru.

Для цитирования: Комелин И.М. Извлечение лития из петалитовой руды хлоридовозгоночным обжигом. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 1. С. 15–26. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-15-26.

Lithium extraction from petalite ore by chloride sublimation roasting

I.M. Komelin

National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Received 04.03.2021, accepted for publication 15.04.2021

Abstract: Pilot plant tests were carried out for the technology for chloride sublimation of lithium from petalite ore with concurrent cement clinker production. Main technical and economic indicators of lithium carbonate production were determined. Chloride sublimation roasting allows combining ore roasting and lithium sublimation with the process of Portland cement clinker production (roasting). Thus, it becomes possible to distribute energy expenditure for high-temperature firing over a much larger volume of products — clinker and lithium salts. Lithium recovered in the form of lithium chloride vapors is captured by an aqueous absorption solution, which has a much smaller volume compared to the volumes of leaching solutions in lime, sulfuric acid or autoclave alkaline technologies. Correspondingly, the flows of processed solutions are reduced, which significantly saves reagents and energy during their processing and significantly reduces the capital costs of tank equipment. Due to the high content of aluminum and silicon oxides in lithium aluminosilicate ores, it is possible to use them in the production of cement clinker instead of the clay component of the charge.

Keywords: lithium, petalite, chloride sublimation roasting, lithium carbonate, Portland cement clinker, cement.

Komelin I.M. — leading expert of Industrial Technology Engineering Center of National University of Science and Technology «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: komelin@mail.ru.

For citation: Komelin I.M. Lithium extraction from petalite ore by chloride sublimation roasting. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 1. P. 15–26 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-15-26.

* В работе принимали участие А.Б. Златковский, Н.Н. Койгушский, Е.А. Комелина и Л.С. Карпова.

Введение

Растущее потребление литиевых аккумуляторов и электромобилей стимулирует рост литиевой промышленности. Кроме аккумуляторов литий широко применяется в керамической, стекольной, смазочной, металлургической промышленности и медицине. По прогнозам, производство литий-ионных аккумуляторов значительно увеличит спрос на литий в ближайшем будущем.

Для представления о потенциальном спросе на литий: например, для производства одного аккумулятора электромобиля «Tesla Model S» требуется 63 кг карбоната лития. Выпуск электромобилей в 2020 г. достиг 4,2 % от мирового выпуска автомобилей, или 3,24 млн шт. (из них «Tesla» — 500 тыс. шт./год), а к 2030 г. каждый четвертый выпускаемый автомобиль будет с электроприводом [1]. Также непрерывно растет производство литиевых аккумуляторов для аварийных источников питания, мобильных телефонов, планшетов, ноутбуков, велосипедов, самокатов и прочих мобильных устройств [2].

Литий не образует в природе концентрированных месторождений. В разведанных на территории бывшего СССР рудах содержание оксида лития не превышает 1,5 % [3]. Переработка такого бедного сырья традиционными методами (обжиг, выщелачивание, очистка растворов, концентрирование и выделение лития из растворов) требует высоких энергозатрат, больших потоков сырья, реактивов,

промпродуктов, а также обязательного решения проблемы утилизации твердых отходов.

В отличие от солевых источников, для извлечения лития из сподумена, лепидолита, петалита, амблигонита и эвкриптита необходимо гораздо больше технологических процессов. Из-за высоких энергозатрат на термообработку и упаривание растворов, больших расходов реактивов и необходимых материалов производство лития из твердых минералов является гораздо более дорогостоящим процессом, чем добыча из рассолов, даже несмотря на то, что эти минералы имеют более высокое содержание лития, чем в гидроминеральных месторождениях. Из вышеуказанных минералов сподумен является наиболее часто используемым для производства лития. После добычи и крупного дробления сподумен нагревают до 1100 °С, а затем охлаждают до 65 °С. Затем его измельчают до –0,35 мм и снова нагревают до 250 °С с концентрированной серной кислотой. Затем следуют операции выщелачивания сульфатного спека, фильтрации пульпы, промывки нерастворимого остатка водой, нейтрализации и очистки раствора. В очищенный литийсодержащий раствор добавляют карбонат натрия, и полученный карбонат лития кристаллизуется, нагревается, фильтруется, промывается от хлорида натрия и сушится [4, 5].

Сравнение себестоимости добычи лития из сподуменового концентрата и из солевых источников, по данным [6], приведено на рис. 1.

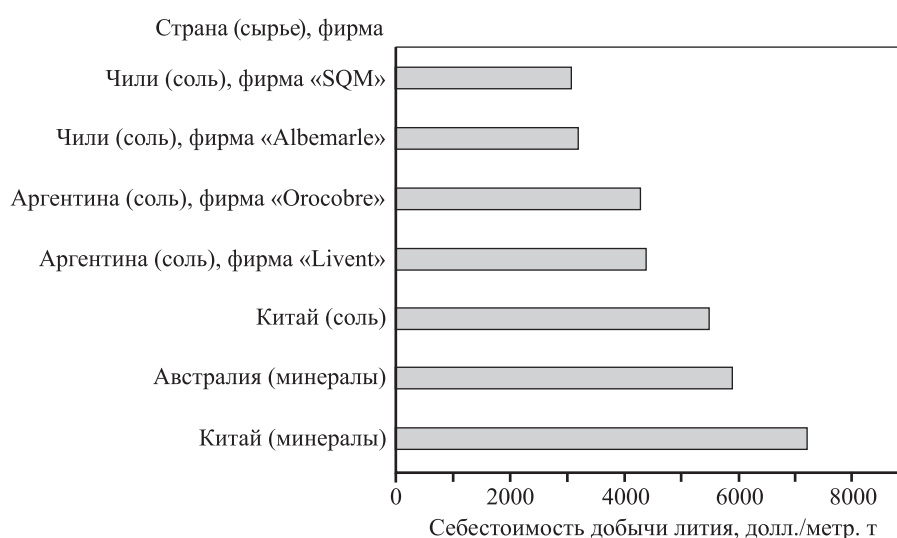


Рис. 1. Себестоимость добычи лития из минерального сырья и из солевых источников [6]

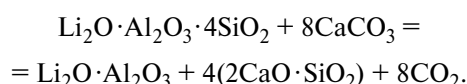
Fig. 1. Cost price of lithium production from mineral raw materials and from salt sources [6]

Добыча лития из бедного алюмосиликатного сырья (менее 3 % Li_2O) из-за высоких энергетических затрат, большого расхода реактивов и многостадийности производства неконкурентоспособна добыче из гидроминеральных (солевых) месторождений. Исключение составляет австралийский сподуменовый концентрат (китайской фирмы «Talison Lithium»), содержащий 7,5 % оксида лития. Производство солей лития в 2020 г. (кроме Австралии с ее сподуменовым месторождением Гринбуш, где добывается 35 % мирового производства карбоната лития) ведется из рассолов или рапы солевых озер и сосредоточено в преобладающих масштабах в Чили (Salar de Atacama), Аргентине (Salar de Hombre Muerto), США (соляные озера шт. Невада), Боливии (солончак Salar de Uyuni) и Китае (солевые озера Zabayu и Taijinaier).

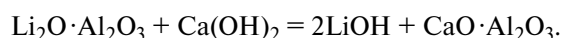
На территории Украины разведаны только рудные пегматитовые литиевые месторождения (Полоховское, Станковатское и Шевченковское) и отсутствуют запасы гидроминерального сырья [7]. Поэтому задача снижения стоимости производства лития из алюмосиликатных руд особенно актуальна для Украины.

Применяемые для извлечения лития чаще всех остальных технологий сернокислотная и известковая схемы переработки литиевых руд (сподумена, лепидолита) обладают следующими недостатками: 1) необходимость высокотемпературной обработки руды; 2) использование большого объема растворов для выщелачивания солей лития; 3) образование значительного объема экологически вредных отходов. Значимость этих факторов обусловила прекращение производства солей лития из сподуменовой руды Завитинского месторождения в 1997 г. С тех пор по настоящее время Россия всю потребность в солях лития покрывает импортом карбоната лития.

Известковая технология включает спекание литиевой руды с известняком при $t = 1200 \div 1250^\circ\text{C}$:



При выщелачивании спека водой в присутствии избытка извести алюминат лития разлагается с образованием гидроксида лития:



Для выщелачивания руды или концентрата с равным количеством обожженного известняка тре-

буется двойное по объему количество воды и еще столько же промывных вод. При выщелачивании спека известняка с рудой, содержащей 1,5 % Li_2O , для получения 1 т карбоната лития необходимо переработать 3025 м^3 раствора с концентрацией 0,16 г/л Li_2O . Переработка такого огромного объема раствора требует больших энергозатрат (особенно на упаривание).

В сернокислотной технологии:

— используется высокотемпературный (1100°C) нагрев руды, который требует высоких энергозатрат;

— образуется нерастворимый остаток, пропитанный 93 %-ной серной кислотой (избыток кислоты 30—40 % от теоретически необходимого количества), который необходимо нейтрализовывать, промывать и выбрасывать в отвал с соответствующими затратами на экологические мероприятия;

— получаемые объемы перерабатываемых растворов выщелачивания руды в 2 раза превышают объем руды, а объемов промывки используется еще в 2 раза больше, поэтому при выщелачивании руды с 1,5 % Li_2O на производство 1 т карбоната лития при извлечении 80 % потребуется переработать 1500 м^3 раствора с 0,32 г/л Li_2O .

Переработка таких объемов растворов, которые образуются в известковой или сернокислотной технологиях, требует соответствующих энергетических, трудовых и материальных затрат на обслуживание оборудования и капитальных затрат на его приобретение и монтаж.

По этим причинам извлечение лития из бедных руд известковой и сернокислотной технологиями убыточно.

В последнее время предпринимаются попытки снизить стоимость переработки за счет утилизации отходов. Предложено [8] использовать остатки переработки литиевых руд по классической известковой технологии (спекание с известью и выщелачивание водой) в производстве портландцементного клинкера. Однако для выщелачивания спека сподуменовой руды (1,35 % Li_2O) с добавкой извести необходимы большие объемы технологических растворов, требующие оборудования соответствующих размеров и капитальных затрат, а получаемый после выщелачивания остаток спека пригоден для использования в производстве цемента только после повторного обжига при $t = 1300 \div 1400^\circ\text{C}$. То есть преимуществом для производства цемента остается только применение литиевого сырья в качестве бесплатного заменителя

глинистого сырья (отходы переработки алюмосиликатного сырья), но высокие энергозатраты на извлечение лития не снижаются.

Известен способ извлечения лития из петалитовой руды без высокотемпературной обработки [9]. Предлагается автоклавным выщелачиванием высококонцентрированным раствором щелочи (450 г/дм^3) с добавкой извести получать алюминатный раствор с $2\text{--}3 \text{ г/дм}^3 \text{ Li}_2\text{O}$ и $29\text{--}40 \text{ г/дм}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$, из которого в дальнейшем выделяется литий в виде гидроалюмината лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Образующийся автоклавный шлам, %: $0,51\text{--}1,02 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $0,04 \text{ Li}_2\text{O}$; $34,81\text{--}34,90 \text{ SiO}_2$; $34,49\text{--}35,49 \text{ CaO}$; $18,66\text{--}20,06 \text{ Na}_2\text{O}$; $8,13\text{--}8,33$ п.п.п — с целью утилизации надо промывать большим количеством воды от щелочи. А большие объемы промвод требуют соответствующих энергозатрат на концентрирование и переработку. Для использования шлама (остатков руды) после выщелачивания лития в производстве цемента, так же как в известковой технологии, необходим высокотемпературный обжиг. Высокое содержание в шламе Na_2O ограничивает его применение в производстве портландцементного клинкера. Использование же в производстве больших объемов такого дорогого реагента, как NaOH , значительно увеличивает стоимость получаемых литиевых продуктов.

Таким образом, упомянутые традиционно применяемые схемы переработки бедных по литию пегматитовых руд не обеспечивают конкурентоспособного уровня затрат по сравнению с извлечением лития из солевых источников. А именно только такие бедные руды и составляют все разведанные месторождения в Украине и России.

Попытки удешевить производство лития из сподуменовой руды предпринимались еще в годы второй мировой войны. В США было организовано в крупных промышленных масштабах производство лития из сподуменовой руды хлоридовозгоночным обжигом с попутным производством цементного клинкера [10].

Физико-химические процессы извлечения лития при хлоридовозгоночном обжиге из сподуменового концентрата описаны А.А. Фурманом [11]. Сподуменовый концентрат смешивают с известняком и хлоридом кальция в соотношении $1 : 3 : 0,5$ и подвергают нагреву до 1200°C . Испаряющиеся хлориды щелочных металлов улавливают в электрофильтрах или в скрубберах с последующей очисткой уловленного хлорида лития. Общий вы-

ход Li составлял 90 %. В работе [12] указывается на то, что хлоридовозгоночный обжиг применим не только для сподумена, но и для лепидолита и петалита.

Из известных методов выделения лития из пегматитовых руд [13, 14] наибольшее предпочтение вызывает метод хлоридовозгоночного обжига, так как во всех остальных методах требуются предварительный обжиг руды при высокой температуре ($900\text{--}1000^\circ\text{C}$) с соответствующей затратой топлива (за исключением автоклавной щелочной технологии, упомянутой выше) и последующая обработка реагентами с образованием большого количества реакционной массы и еще большего количества растворов и промвод, которые необходимо очищать от примесей, концентрировать, выделять литий и обезвреживать маточники [15—27].

Метод хлоридовозгоночного обжига позволяет совместить обжиг руды и возгонку лития с процессом получения (обжигом) портландцементного клинкера. Таким образом, появляется возможность распределить энергозатраты на высокотемпературный обжиг на гораздо больший объем продуктов — клинкер и соли лития. Извлекаемый литий в виде паров хлорида лития улавливается водным поглотительным раствором, имеющим многократно меньший объем по сравнению с объемами выщелачивающих растворов в известковой, сернокислотной или автоклавной щелочной технологиях. Соответственно уменьшаются потоки подвергаемых переработке растворов, что существенно экономит реактивы и энергию (расход теплоносителя на упаривание промвод и расход электроэнергии на питание приводов насосов, мешалок и пр.). Также значительно снижаются капитальные затраты на емкостное оборудование. Благодаря высокому содержанию в литиевых алюмосиликатных рудах оксидов алюминия и кремния возможно их использование в производстве цементного клинкера вместо глинистого компонента шихты. Оксид кремния в литиевых рудах способствует термогидролизу хлорида кальция при обжиге, связывая образующийся CaO в силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ [28], и получению клинкера с минимальным остаточным содержанием хлора, что улучшает его качество. Введение в цементную сырьевую смесь (шихта для получения цементного клинкера) соединений хлора снижает расход топлива благодаря ускорению твердофазных реакций клинкерообразования (образования двух- и

трехкальциевых силикатов и алюмосиликатов) и существенной интенсификации процессов за счет жидкофазного спекания клинкера [29]. До настоящего времени использование хлоридных солей в производстве цемента сдерживается отсутствием в цементном производстве специальных установок для обезвреживания хлорсодержащих газов [30]. Благодаря наличию мокрой газоочистки для выходящей из вращающейся печи парогазовой смеси (каскадно-пенного абсорбера) появляется возможность реализации вышеупомянутых преимуществ в технологии хлоридовозгоночного обжига литиевых руд с попутным производством портландцементного клинкера.

Заинтересованность потенциальных заказчиков в разрабатываемой технологии получения карбоната лития с попутным производством цементного клинкера обусловлена ее преимуществами по сравнению с существующими способами переработки алюмосиликатных руд:

- хлоридовозгоночная технология извлечения лития из бедных литиевых руд позволяет использовать остаток руды после извлечения лития в производстве портландцементного клинкера;

- извлечение лития и высокотемпературный обжиг шихты, при котором происходит образование клинкерных минералов, осуществляются в одном технологическом процессе, что дает возможность снизить себестоимость производимых продуктов (карбоната лития и клинкера) за счет распределения затрат на большой объем продуктов по сравнению с традиционными способами переработки литиевых руд;

- при сложившемся уровне цен на литиевую продукцию традиционные гидрометаллургические технологии переработки алюмосиликатных литиевых руд и концентратов с содержанием Li_2O менее 3 % не обеспечивают рентабельность про-

изводства из-за высоких энерго- и материальных затрат на переработку;

- предлагаемая технология переработки литиевого сырья с попутным производством цементного клинкера выгодно отличается от традиционных известковой и сернокислотной технологий отсутствием твердых отходов производства, подлежащих захоронению с соответствующими затратами на охрану природы, меньшими объемами перерабатываемых растворов и меньшим количеством реагентов.

Экспериментальная часть

Настоящая работа была проведена для определения основных технико-экономических показателей извлечения лития из петалитовой руды хлоридовозгоночным обжигом с попутным производством цементного клинкера. Исследования выполнены по заказу КП «Кировгеология» (г. Киев). Эксперименты проведены на опытной печи Харьковского опытного цементного завода (ХОЦЗ).

Пробу петалитовой руды Полоховского месторождения (Кировоградская обл., Украина) предоставил УкрГИМР (ныне КО УкрГТРИ). Проба представляет собой необогащенный дробленный рудный материал, полученный в УкрГИМРе в 1999 г. при обработке крупнообъемной (305 т) представительной пробы петалитовой руды из центральной части 1-й рудной залежи Полоховского литиевого месторождения. Подробные сведения о месторождении руды описаны в работе [9]. Масса технологической пробы составляла 1 т, крупность материала — менее 1 мм. Химический состав руды представлен в табл. 1.

Минеральный состав мелкозернистой петалитовой руды 1-го рудного тела, мас. %: петалит — 27,6, альбит — 28,0, калиевый шпат — 20,9, кварц —

Таблица 1. Химический состав петалитовой руды

Table 1. Chemical composition of petalite ore

Компонент	Доля, мас. %	Компонент	Доля, мас. %	Компонент	Доля, мас. %
Li_2O	1,30	CaO	0,59	п.п.п	0,54
K_2O	2,26	MgO	0,007	в том числе:	
Na_2O	3,30	MnO	0,09	CO_2	0,11
SiO_2	74,10	Rb_2O	0,04	Nb_2O_5	0,002
Al_2O_3	16,54	Cs_2O	<0,003	Ta_2O_5	0,002
Fe_2O_3	0,47	P_2O_5	0,48	SnO_2	0,006

21,7, сподумен — 1,0. Остальное — трифилин, апатит, гранат, хризоберилл и силлиманит.

Два предварительных обжига, проведенные с целью создания обмазки печи литийсодержащей шихтой, показали, что существующее оборудование для улавливания пыли, выносимой из печи обжига (пылевая камера и циклон), позволяет уловить только 10–12 % лития. Поэтому дальнейшие обжиги были выполнены после оснащения печи оборудованием для мокрого улавливания пыли и возгонов (абсорбером).

Как показали проведенные испытания, уловить испаряющиеся хлориды отдельно от пыли шихты невозможно, а наличие хлорида кальция в преобладающих количествах в составе испаряющихся хлоридов делает вообще неосуществимым выделение хлорида лития из образующейся смеси. Поэтому испаряющиеся хлориды совместно с выносимой из печи пылью целесообразнее перерабатывать гидрометаллургическим методом.

В качестве основного улавливающего аппарата был использован каскадно-пенный абсорбер. Он представляет собой разновидность высокоинтенсивного безрешетчатого пенного аппарата. Проходя под опущенной в жидкость перегородкой, газ выталкивает и диспергирует часть ее на своем пути. При этом образуется высокотурбулентная динамически устойчивая пена, состоящая из отдельных тонких пленок и микроструктур запыленного газа и жидкости, создающих малое сопротивление массопереносу как благодаря их толщине, так и за счет интенсивного обмена поверхности межфазного контакта. Эта пена возникает исключительно за счет энергии газового потока, без специальных вспенивателей, и полностью распадается при отключении прососа газа.

Для приготовления сырьевой смеси был использован хлорид кальция высшего сорта (ГОСТ 450-77). Красный шлам — отход производства глинозема Николаевского глиноземного завода (Украина) имел состав, мас. %: 4,66 SiO_2 , 47,7 Fe_2O_3 , 9,0 Al_2O_3 , 22,3 CaO , 0,48 Na_2O , 5,09 TiO_2 , 10,77 H_2O . Красный шлам применяли в качестве железосодержащей добавки к шихте.

Для осаждения кальция из поглотительного раствора был взят сульфат натрия технический (ГОСТ 1363-47, 1 сорт — не менее 95 мас. % Na_2SO_4).

Для очистки раствора и осаждения карбоната лития использованы барий хлористый технический (двухводный) (ГОСТ 742-78, содержание

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — не менее 96,5 мас. %) и техническая сода кальцинированная марки А (ГОСТ 5100-85).

Для приготовления растворов соды и хлорида бария брали воду питьевую, соответствующую ГОСТ 2874-82. В промышленном производстве возможно применение промвод карбоната лития.

Для очистки карбоната лития методом растворения в воде и выделения из раствора при его нагреве использовали дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72).

Технологический процесс включал следующие операции: измельчение сырья; смешение и грануляция шихты; хлоридовозгоночный обжиг пенталитовой руды; мокрое улавливание хлоридных возгонов и пыли с получением литийсодержащего раствора; очистка полученного раствора от примесей (хлоридов натрия, калия, кальция, железа и др.); осаждение карбоната лития; очистка карбоната лития и его сушка.

Обжиг проводили во вращающейся печи диаметром 0,5 м и длиной 7 м, оборудованной для улавливания пыли пылевой камерой (одновременно выполняющей роль загрузочной головки печи) и каскадно-пенным абсорбером, расположенным на расстоянии 2 м от пылевой камеры. Газоход, соединяющий пылевую камеру и каскадно-пенный абсорбер, являлся также и теплообменником для подогрева дутья. Газы просасывались через печь,

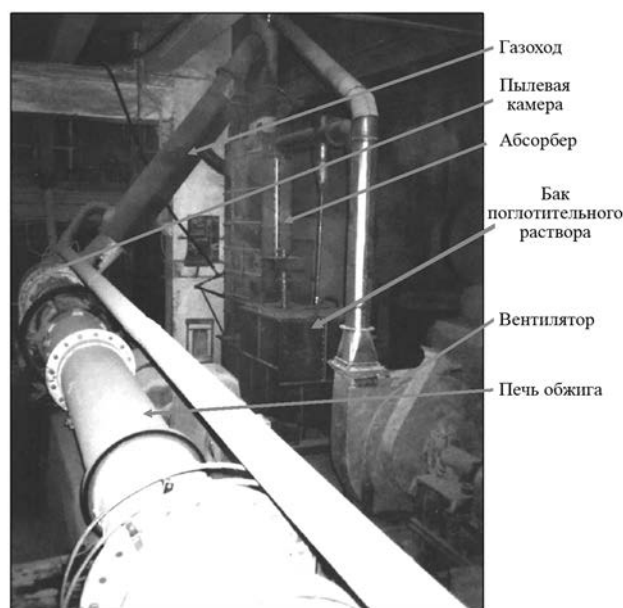


Рис. 2. Вращающаяся печь обжига литийсодержащей шихты

Fig. 2. Rotary furnace for lithium-containing charge roasting

пылевую камеру, газоход и абсорбер центробежным вентилятором высокого давления. Фотография опытной печи приведена на рис. 2.

Результаты испытаний

Состав шихты и показатели процессов обжига представлены в табл. 2.

В первом обжиге при $t = 1200^\circ\text{C}$ и содержании в шихте хлорида кальция 11 % наблюдалось на-

Таблица 2. Состав шихты и показатели процессов обжига

Table 2. Charge composition and roasting process indicators

Показатель	Величина по обжигам		
	1	2	3
Состав шихты, мас. %:			
известняк Каракубский (54 % CaO)	67	75,2	70,8
петалитовая руда (1,3 % Li ₂ O)	22	19,8	17,2
CaCl ₂ тв. (96,5 %)	11	5	8,15
красный шлам (48 % Fe ₂ O ₃)	0	0	3,85
Масса шихты, кг	214	286	317
Температура обжига, °C	1200	1400	1350
Извлечение лития, отн. %	56	85	84
Хлор в клинкере, мас. %	0,460	0,045	0,055
Масса клинкера, кг	130	147	170
Литий в клинкере, мас. %	0,121	0,026	0,021
Масса нерастворимого остатка от выщелачивания пыли, возгонов и кека из абсорбера, кг*	12,5	17,8	18,7
Литий в нерастворимом остатке абсорбера, мас. %		0,029	
* Учтено пропорционально массе шихты.			

стылеобразование (налипание сырьевой смеси на футеровке печи), поэтому печь пришлось дважды останавливать (тушить горелку) и очищать ее от намерзших колец шихты. По этой причине клинкер первого обжига содержал значительную часть необожженной шихты. Во втором и третьем обжиге настылеобразования не было.

Температура отходящих газов в пылевой камере в начале обжига составляла 650°C , а к его окончанию поднималась до 750°C . Температура погло- тительного раствора в абсорбере в конце обжига достигала температуры кипения.

Из полученных данных следует, что наилучшие показатели по извлечению лития и качеству клинкера имеет шихта с 5 % CaCl₂, а температура обжига должна быть не менее 1400°C .

Объем поглотительного раствора (со всех обжигов), слитого из циркуляционного бака и абсорбера после проведения всех трех обжигов, составлял 590 л. Раствор имел слабокислую реакцию ($\text{pH} = 5,5$). Поскольку при проведении обжига происходит упаривание поглотительного раствора, он был упарен до объема 49,75 л. Содержание солей в нем приведено в табл. 3. Масса возгонов, собранных со стенок газохода, составила 20 кг, масса пыли из пылевой камеры — 5,5 кг (со всех обжигов). Пыль пылевой камеры и возгоны газохода представляли собой рыхлый, очень гигроскопичный порошок, быстро увлажняющийся на воздухе. При выщелачивании водой ($T/J = 1/2$) получены растворы, состав которых приведен в табл. 3. Кек из циркуляционного бака абсорбера представлял собой пыль, уловленную в абсорбере и осажденную на дно бака для поглотительного раствора. Этот кек был извлечен из бака после проведения всех обжигов и высушен. Масса сухого кека составила 25 кг.

В процессе улавливания возгонов и пыли при мокрой пылегазоочистке выходящей из вращающейся печи пылепарогазовой смеси образуется пульпа, состоящая из воды, пыли шихты (CaO,

Таблица 3. Содержание солей в поглотительном растворе абсорбера и в растворах выщелачивания пыли пылевой камеры и возгонов газохода

Table 3. Salt content in absorber solution and solutions for slag pit dust and gas duct sublimate leaching

Наименование раствора	Концентрация, г/л			
	LiCl	KCl	NaCl	CaCl ₂
Раствор выщелачивания пыли пылевой камеры	5,38	1,1	5,0	12,5
Раствор выщелачивания возгонов газохода	5,47	3,32	4,33	14,40
Поглотительный раствор абсорбера упаренный	28,7	32,1	124,2	273,0

Таблица 4. Распределение лития по продуктам обжига

Table 4. Lithium distribution by roasting products

Продукты обжига	Доля лития в продуктах, отн. %		
	Обжиг 1	Обжиг 2	Обжиг 3
Клинкер	25,7	5,19	5,04
Раствор выщелачивания пыли пылевой камеры	1,3	1,41	1,62
Раствор выщелачивания возгонов газохода	4,7	5,20	5,99
Поглотительный раствор абсорбера	50,6	78,38	76,37
Кек из циркуляционного бака абсорбера	0,3	0,34	0,40
Нерастворимый остаток выщелачивания пыли и возгонов	1,0	1,22	1,27
Всего обнаружено*	83,5	91,8	90,7
Всего уловлено в перерабатываемые растворы	56,5	85,0	84,0

* Большая невязка объясняется трудностью отбора представительной средней пробы твердых продуктов (сырьевой смеси, возгонов, кека и клинкера).

петалит), хлоридов лития, натрия, калия, железа и кальция. Хлорид кальция в шихте при обжиге подвергается термогидролизу с выделением хлорида водорода и повторно образуется на поверхности гранул клинкера (откуда уносится потоком газов) или уже в пылепарогазовой смеси при взаимодействии с пылью оксида кальция. Наличие хлорида кальция в пыли пылевой камеры и в возгонах газохода указывает на то, что реакция нейтрализации хлорида водорода проходит в печи, а не в растворе абсорбера — этим объясняется такое высокое содержание хлорида кальция в поглотительном растворе. Расчет показывает, что если бы образующийся при термогидролизе хлорида кальция в шихте хлорид водорода не реагировал с пылью известняка, то концентрация HCl в поглотительном растворе составляла бы 5 %, что соответствовало бы $\text{pH} = 1$. Практическое отсутствие кислой реакции в поглотительном растворе ($\text{pH} = 5,5$) подтверждает это предположение. Распределение лития, введенного в печь с петалитовой рудой, по продуктам обжига представлено в табл. 4.

Переработка промпродуктов

Наличие хлорида кальция в получаемых растворах не позволяет применить схему очистки, заключающуюся в высаливании примесных солей хлоридом водорода [31], так как хлорид лития кристаллизуется совместно с хлоридом кальция.

Выделение лития из такого раствора наиболее экономично с использованием сорбционной технологии, например, с применением сорбента на

основе ДГАЛ-Cl [32, 33], но в данном исследовании был использован метод химической очистки раствора, осаждения карбоната лития и его последующей очистки.

Поскольку при проведении обжига наибольший выход лития происходит в поглотительный раствор абсорбера, для дальнейшего изучения был выбран этот раствор. Остальные растворы имеют сходный состав (см. табл. 3) и при добавлении в поглотительный раствор абсорбера несущественно изменяют его состав.

Для оценки степени загрязнения карбоната лития карбонатом кальция первоначально опробована схема очистки без предварительного отделения кальция из раствора. Проводили упаривание пробы поглотительного раствора до температуры кипения 125°C , кристаллизацию хлоридов натрия и калия и осаждение карбонатов кальция и лития раствором соды. Смесь карбонатов после промывки подвергали очистке растворением в воде с продувкой углекислым газом и фильтрацией пульпы. Получающийся маточник после кипячения выделял карбонат лития с примесью 10,5 % карбоната кальция. Такое высокое содержание карбоната кальция объясняется увеличением его растворимости в присутствии углекислого газа [34].

Для уменьшения содержания примеси кальция в получаемом карбонате лития в дальнейшем, для выделения лития из поглотительного раствора, была применена следующая схема:

— отделение кальция из поглотительного раствора при $t = 90^\circ\text{C}$ осаждением в виде сульфата каль-

ция путем добавления сульфата натрия с последующей фильтрацией образующейся пульпы;

— очистка фильтрата и промвод сульфата кальция от растворенного сульфата кальция (растворимость CaSO_4 — 1,94 г/л) содой, а именно прибавлением раствора соды до $\text{pH} = 10\div 12$ (растворимость CaCO_3 — 0,038 г/л при $t = 50^\circ\text{C}$);

— очистка полученного раствора от сульфат-иона добавлением хлорида бария (растворимость BaSO_4 — 0,0024 г/л при $t = 20^\circ\text{C}$);

— упаривание очищенного раствора до плотности 1,25 г/см³ (при $t = 18^\circ\text{C}$) в несколько этапов (упаривание, кристаллизация NaCl и KCl , отделение маточника (содержание NaCl и KCl — по 0,1 %), промывка кристаллов солей, объединение промвод и маточника и их упаривание, кристаллизация);

— осаждение черного карбоната лития из упаренного маточника добавлением раствора соды до $\text{pH} = 13\div 14$;

— отделение осадка черного карбоната лития из пульпы фильтрацией;

— очистка черного карбоната лития растворением в холодной деионизованной воде, отделением нерастворимого остатка фильтрацией и осаждением очищенного карбоната при кипячении фильтрата;

— отделение осажденного очищенного карбоната лития фильтрацией горячей пульпы и промывка осадка карбоната лития горячей водой ($>90^\circ\text{C}$) от остатков маточника;

— сушка кеков очищенного карбоната лития (Li_2CO_3) и гипса (CaSO_4) и промытой смеси солей $\text{NaCl} + \text{KCl}$ (выделившихся при упаривании и кристаллизации) с получением товарных продуктов.

Качество полученного карбоната лития после очистки растворением в воде, а также растворением в воде с продувкой углекислым газом и по-

следующим выделением из раствора кипячением приведено в табл. 5.

Очищенный растворением в воде карбонат лития соответствует требованиям ТУ 6-09-3728-83 марки «Ч».

При отделении кальция из раствора осаждением в виде сульфата кальция получается густой, плохо фильтруемый кек, который нужно промывать большим количеством воды для отделения растворенного хлорида лития, а получаемые промводы — упаривать и объединять с маточником.

При промышленном использовании хлоридовозгонного обжига будет осуществляться возврат маточников и промвод на стадию улавливания лития (в абсорбер), вследствие чего концентрация лития в поглотительном растворе будет увеличиваться, а интенсивное испарение поглотительного раствора в абсорбере за счет теплообмена с выходящими из печи газами с температурой $400\text{—}450^\circ\text{C}$ позволит исключить стадию упаривания и сразу направлять горячий концентрированный поглотительный раствор абсорбера на фильтрацию, очистку и кристаллизацию.

Получаемый портландцементный клинкер в обжиге 2 соответствовал марке 400 на портландцемент белый (ГОСТ 965-89), а в обжиге 3 — марке 300 на шлакопортландцемент (ГОСТ 10178-85). Химический состав клинкера приведен в табл. 6.

По результатам обжигов сырьевой смеси, содержащей петалитовую руду, на опытной печи ХОЦЗ можно отметить следующие отличия достигнутых технико-экономических показателей от существующих в производстве цементного клинкера:

— при использовании петалитовой руды вместо глины влажность шлама (шихты) снижается на 3—4 мас.%, а следовательно, как показывает практика работы цементных заводов, уменьшается расход тепла на 4—6 %;

Таблица 5. Качество полученного карбоната лития из поглотительного раствора с отделением кальция после очистки двумя методами

Table 5. Quality of lithium carbonate obtained from absorber solution with calcium separation after purification by two methods

Вид очистки Li_2CO_3	Содержание, мас.%					
	Li_2CO_3	K	Na	Ca	Fe	Cl
Растворение в воде с продувкой CO_2	98,3	<0,002	0,017	1,01	<0,001	0,02
Растворение в воде	99,5	<0,002	0,006	0,01	<0,001	0,03

Таблица 6. Химический состав клинкера, мас. %

Table 6. Chemical composition of clinker, wt. %

Обжиг	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaSO ₄	Cl ⁻	Прочие
2	23,12	5,35	66,67	0,58	0,55	0,260	Не опр.	0,35	0,045	3,08
3	20,82	5,31	67,99	0,57	0,70	3,13	0,31	0,34	0,055	0,78

— наличие хлорида кальция в составе сырьевой смеси приводит к увеличению пористости получаемого клинкера, что обеспечивает снижение расхода электроэнергии на его помол на 15–20 % по сравнению с обычным портландцементным клинкером (экономия ~4,5 кВт на 1 т клинкера).

Основные технико-экономические показатели производства

По результатам лабораторного опробования технологии выделения лития из промпродуктов хлоридовозгонного обжига шихты, содержащей петалитовую руду, получены удельные (на 1 т товарного карбоната лития) нормы расхода реагентов (при 100 %-ном содержании) и выхода попутной продукции:

Расходуется, т:

сульфат натрия (Na ₂ SO ₄)	28,54
вода, м ³	66,0
сода (Na ₂ CO ₃)	2,44
хлорид бария (BaCl ₂)	0,34

Образуется, т:

карбонат лития сухой	1,00
гипс сухой (CaSO ₄)	
(содержит 2,9 % BaSO ₄ и 2,7 % CaCO ₃)	29,40
соль NaCl + 5 % KCl	29,95
клинкер портландцементный	284

Необходимо отметить, что сульфат кальция (гипс) применяется при производстве портландцемента как добавка 3–5 мас. % при помоле клинкера (потребность собственного производства цемента составит около 20 %, остальной сульфат кальция нужно будет продавать на другие заводы или в производство гипсокартона). Образующуюся при производстве карбоната лития смесь солей (95 % NaCl + 5 % KCl) возможно использовать в электролитическом производстве магния как добавку в электролит, так как соли очищены от сульфатов, а хлорид калия является полезной добавкой в электролит.

Энергозатраты на обжиг приняты по аналогии с действующим производством на Ольшанском ОАО «Югцемент» во вращающихся печах диаметром 5 м, длиной 185 м, производительностью по клинкеру 70 т/ч.

Удельный расход (на 1 т клинкера) сырья и энергоресурсов на производство портландцементного клинкера следующий:

Сырье, т:

Шихта (окомкованная) 1,63

В том числе:

известняк (54 % CaO)	1,14
руда петалитовая (1,45 % Li ₂ O, 16 % Al ₂ O ₃)	0,29
красный шлам (50 % Fe ₂ O ₃)	0,06
CaCl ₂ (100 %)	0,14

Энергоресурсы:

Газ природный, м ³	55,24
Электроэнергия, кВт·ч	0,36
Вода техническая, м ³	1

Новизна полученных результатов заключается в определении таких основных технологических параметров (для опытной печи) процесса хлоридовозгонного обжига шихты, содержащей петалитовую руду, как состав шихты, температура обжига, содержание хлора в клинкере, состав поглотительного раствора, образующегося при улавливании лития из отходящей пыле-парогазовой смеси вращающейся печи обжига. Также новым техническим решением является использование петалитовой руды взамен глинистого компонента шихты в производстве цементного клинкера. В ходе крупнолабораторных исследований опробована схема извлечения лития из поглотительного раствора и установлены расходные нормы сырья и реактивов. Определена принципиальная возможность получения цементного клинкера хлоридовозгонным обжигом шихты, содержащей литиевую руду, известковый, железистый компоненты и хлорид кальция.

Выводы

1. Хлоридовозгонный обжиг алюмосиликатных литиевых руд совмещает в одном высокотемпературном процессе извлечение лития в водный раствор и производство цементного клинкера. Соответственно, этот процесс позволяет отнести энергозатраты на высокотемпературный обжиг литиевой руды на производство цементного клинкера и уменьшить стоимость переработки литиевой руды.

2. Получаемый цементный клинкер соответствует техническим требованиям на портландцементный клинкер по ГОСТ 31108-2016, в том числе по содержанию хлора.

3. Утилизация отходов литиевой руды позволяет уменьшить стоимость сырья при производстве цементного клинкера на величину стоимости глинистого компонента шихты.

4. Гидрохимическая технология выделения лития из получаемых в результате хлоридовозгонки растворов хотя и позволяет получить продукт, удовлетворяющий требованиям современных потребителей, однако из-за высокого содержания хлорида кальция требует большого расхода реактивов и не может конкурировать с сорбционными или экстракционными технологиями.

5. Существующее производство цементного клинкера требует оснастить установками мокрого улавливания пыли и возгонов для попутного производства солей лития. Затраты на обслуживание мокрой газоочистки учитываются в себестоимости карбоната лития, соответственно из себестоимости портландцементного клинкера исключаются затраты на обслуживание электрофильтров.

Литература/References

- Global electric vehicle market 2020 and forecasts. <https://www.canalys.com/newsroom/canalys-global-electric-vehicle-sales-2020>.
- Kudryavtsev P. Lithium in nature, application, methods of extraction (review). *J. Sci. Israel — Technol. Adv.* 2016. Vol. 18. No. 3. P. 63—83.
- Коцупало Н.П. Перспективы получения соединений лития из природных хлоридных рассолов. *Химия в интересах уст. развития*. 2001. Т. 9. С. 243—253.
Kotsupalo N.P. Prospects for obtaining lithium compounds from natural chloride brines. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2001. Vol. 9. P. 243—253 (In Russ.).
- Karrech A., Azadi M.R., Elchalakani M., Shahin M.A., Seibi A.C. A review on methods for liberating lithium from pegmatites. *Miner. Eng.* 2020. Vol. 145. P. 106085. DOI:10.1016/j.mineng.2019.106085.
- Luong V.T., Kang D.J., An J.W., Kim M.J., Tran T. Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 134—135. P. 54—61. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.015>.
- <https://ru.investing.com/analysis/article-200277503>.
- Мельников В.С., Павлишин В.И., Бугаенко В.Н., Семка В.А. Редкие элементы Украины. *Минерал. журн.* 1998. Т. 20. No. 1. С. 92—97.
Melnikov V.S., Pavlishin V.I., Bugaenko V.N., Semka V.A. Rare elements of Ukraine. *Mineralogicheskii zhurnal*. 1998. Vol. 20. No. 1. P. 92—97 (In Russ.).
- Коцупало Н.П., Рябцев А.Д., Ягольницер М.А., Маркова В.М., Ляхов Н.З. О рентабельности производства продукции при комплексной переработке литиевых руд. *Минер. ресурсы России. Экономика и управление*. 2008. No. 6. С. 52—56.
Kotsupalo N.P., Ryabtsev A.D., Yagol'nitsers M.A., Markova V.M., Lyakhov N.Z. On the profitability of the production of products in the complex processing of lithium ores. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie*. 2008. No. 6. P. 52—56 (In Russ.).
- Павленко Т.В., Панченко Р.Г., Омельчук А.А., Рудковская Л.М., Онищук С.В. Исследование петалитовой руды Полоховского месторождения в качестве сырья для получения гидроалюмината лития. *Минер. журн.* (Украина). 2005. Т. 27. No. 4. С. 70—75.
Pavlenko T.V., Panchenko R.G., Omel'chuk A.A., Rudkovskaya L.M., Onishchuk S.V. Research of petalite ore from the Polokhovskoye deposit as a raw material for obtaining lithium hydroaluminate. *Mineralogicheskii zhurnal* (Ukraine). 2005. Vol. 27. No. 4. P. 70—75 (In Russ.).
- Хедер Р., Нильсен Р., Херре М. В сб.: *Литий*. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. С. 5—22.
Kheder R., Nil'sen R., Kherre M. In: *Lithium*. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury, 1954. P. 5—22 (In Russ.).
- Фурман А.А. Неорганические хлориды. М.: Химия, 1980. С. 30—31.
Furman A.A. Inorganic chlorides. Moscow: Khimiya, 1980. P. 30—31 (In Russ.).
- Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1973. С. 589—599.
Zelikman A.N., Meerson G.A. Metallurgy of rare metals. Moscow: Metallurgiya, 1973. P. 589—599 (In Russ.).
- Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970.
Plyushchev V.E., Stepin B.D. Chemistry and technology

- of lithium, rubidium and cesium compounds. Moscow: Khimiya, 1970 (In Russ.).
14. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. Литий, его химия и технология. М.: Атомиздат, 1960. Ostroushko Yu.I., Buchikhin P.I., Alekseeva V.V. Lithium, its chemistry and technology. Moscow: Atomizdat, 1960 (In Russ.).
 15. Barbosa L., González J.A., Ruiz M. Extraction of lithium from β -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride. *Thermochim. Acta*. 2015. Vol. 605. P. 63–67. DOI: 10.1016/J.TCA.2015.02.009.
 16. Barbosa L.I., Valente G., Orosco R.P., González J.A. Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas. *Miner. Eng.* 2014. No. 56. P. 29–34. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.10.026.
 17. Barbosa L.I., Valente N.G., González J.A. Kinetic study on the chlorination of β -spodumene for lithium extraction with Cl_2 gas. *Thermochim. Acta*. 2013. Vol. 557. P. 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.01.033>.
 18. Dessemmond C., Lajoie-Leroux F., Soucy G., Laroche N., Magnan J.-F. Revisiting the traditional process of spodumene conversion and impact on lithium extraction. In: *Proc. first global conf. on extractive metallurgy «Extraction 2018»*. <https://www.springerprofessional.de/role-of-research-in-non-ferrous-metallurgy-development-peter-hay/16053728?fulltextview=true>.
 19. Yan Q., Li Xinhai, Zhixing Wang, Wang J., Huajun Guo, Qi-yang Hu, Peng W., Xi-fei Wu. Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting-water leaching process. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2012. Vol. 22 (7). P. 1753–1759. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61383-6.
 20. Zhang X., Aldahri T., Tan X., Liu W., Zhang L., Tang S. Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2020. Vol. 147. P. 107777. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107777>.
 21. Xing Z., Cheng G., Yang H., Xue X., Jiang P. Mechanism and application of the ore with chlorination treatment: A review. *Miner. Eng.* 2020. Vol. 154. P. 106404. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106404>.
 22. Margarido F., Vieceli N., Durão F., Guimarães C., Nogueira C.A. Minero-metallurgical processes for lithium recovery from pegmatitic ores. *Comun. Geol.* 2014. Vol. 101. Especial II. P. 795–798.
 23. Fosu A.Y., Kanari N., Vaughan J., Chagnes A. Literature review and thermodynamic modelling of roasting processes for lithium extraction from spodumene. *Metals*. 2020. Vol. 10. P. 1312. DOI: 10.3390/met10101312.
 24. Zhang X., Aldahri T., Tan X., Liu W., Zhang L., Tang S. Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting. *Chem. Eng. Process.* 2020. Vol. 47. P. 107777. DOI: 10.1016/j.cep.2019.107777.
 25. Yan Q., Li X., Wang Z., Wu X., Guo H., Hu Q., Peng W., Wang J. Extraction of valuable metals from lepidolite. *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 117. P. 116–118. DOI: 10.1016/J.HYDROMET.2012.02.004.
 26. Luong V.T., Kang D.J., An J.W., Kim M.J., Tran T. Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 134. P. 54–61. DOI: 10.1016/J.HYDROMET.2013.01.015.
 27. Zhang X., Aldahri T., Xiumin T., Liu W., Zhang L., Tang S. Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting. *Chem. Eng. Process.* 2020. Vol. 147. P. 107777. DOI: 10.1016/j.cep.2019.107777.
 28. Сорокина В.С., Резник И.Д. Термодинамический анализ процесса хлоридовозгонки Pb, Zn, Cu, Au, Ag и Fe. *Цветные металлы*. 1969. No. 8. С. 34–38. Sorokina V.S., Reznik I.D. Thermodynamic analysis of the process of chloride sublimation of Pb, Zn, Cu, Au, Ag, and Fe. *Tsvetnye Metally*. 1969. No. 8. P. 34–38 (In Russ.).
 29. Кудельман Б., Гасанова А., Маифаимов А. Хлорирующий обжиг в производстве строительных материалов. Ташкент: Мехнат, 1989. Kudel'man B., Gasanova A., Maifaimov A. Chlorinating roasting in the production of building materials. Tashkent: Mekhnat, 1989 (In Russ.).
 30. Мовсесов Э.Е. Использование хлорсодержащих отходов в производстве цемента. *Цветные металлы*. 1986. No. 7. С. 91–92. Movsesov E.E. Use of chlorine-containing waste in the production of cement. *Tsvetnye Metally*. 1986. No. 7. P. 91–92 (In Russ.).
 31. Кулифеев В.К., Миклушевский В.В., Ватулин И.И. Литий. М.: МИСиС, 2006. Kulifeev V.K., Miklushevskii V.V., Vatulin I.I. Lithium. Moscow: MISIS, 2006 (In Russ.).
 32. Коцупало Н.П. Перспективы получения соединений лития из природных хлоридных рассолов. *Химия в интересах уст. развития*. 2001. No. 9. С. 243–253. Kotsupalo N.P. Prospects for obtaining lithium compounds from natural chloride brines. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. 2001. No. 9. P. 243–253 (In Russ.).
 33. Рябцев А.Д. Гидроминеральное сырье — неисчерпаемый источник лития в XXI веке. *Изв. Томск. политех. ун-та*. 2004. Т. 307. No. 7. С. 64–70. Ryabisev A.D. Hydro-mineral raw materials are an inexhaustible source of lithium in the 21st century. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2004. Vol. 307. No. 7. P. 64–70 (In Russ.).
 34. Справочник по растворимости солевых систем. Т. 1. М.-Л.: Госхимиздат, 1953. Handbook on the solubility of salt systems. Vol. 1. Moscow; Leningrad: Goskhimizdat, 1953 (In Russ.).