

Научная статья
УДК 669.884(574)
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.018

СЕРНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СПОДУМЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА КОЛМОЗЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Александр Георгиевич Касиков¹, Елена Анатольевна Щелокова², Кирилл Андреевич Яковлев³, Виктор Николаевич Коровин⁴, Ирина Владимировна Глуховская⁵

^{1–5}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия Автор, ответственный за переписку: Александр Георгиевич Касиков, a.kasikov@ksc.ru

Аннотация

Приведены результаты изучения фазового состава сподуменового концентрата, полученного путем ручной разборки и исследовано его разложение с применением сернокислотного способа. Найдены условия 97 %-го извлечения лития из концентрата. Показана эффективность переработки сподумена в Мурманской области с использованием серной кислоты Кольской ГМК.

Ключевые слова:

литий, сподумен, серная кислота

Благодарности:
статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0018.

Для цитирования:

Сернокислотное разложение сподуменового концентрата Колмозерского месторождения / А. Г. Касиков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 102–106. doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.2.018

Original article

SULFURIC ACID LEACHING OF SPODUMENE CONCENTRATE FROM THE KOLMOZERSKOE DEPOSIT

Alexandr G. Kasikov¹, Elena A. Shchelokova², Kirill A. Iakovlev³, Viktor N. Korovin⁴, Irina V. Glukhovskaya⁵

^{1–5}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia
Corresponding author: Alexandr G. Kasikov, a.kasikov@ksc.ru

Abstract

The study results of the phase composition of spodumene concentrate obtained by manual disassembly and its decomposition using the sulfuric acid method were presented. The concentrate processing conditions were found, under which the lithium extraction is 97 %. Spodumene processing efficiency in the Murmansk region using sulfuric acid from Kola MMC was shown.

Keywords:

neodymium, electrodeposition, diffusion coefficients

Acknowledgments:
the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No FMEZ-2022-0018.

For citation:

Sulfuric acid leaching of spodumene concentrate from the Kolmozerskoe deposit / A. G. Kasikov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 102–106. doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.2.018

Введение

Россия обладает значительными запасами лития, в том числе крупными пегматитовыми месторождениями, занимая одно из ведущих мест в мире. Все литиевые месторождения России, за исключением объектов с попутным литием, расположены в неосвоенных районах. Наиболее перспективными для освоения на литий из числа месторождений с балансовыми запасами являются пегматитовые месторождения со сподуменом [1]. Они сосредоточены в основном в Мурманской и Иркутской областях.

Из собственно литиевых месторождений с балансовыми запасами сподуменовых пегматитов лучшими параметрами по запасам и содержанию Li_2O характеризуется Колмозерское месторождение в Мурманской области, запасы которого оцениваются в 75 млн т. руды. Доля лития в общероссийских запасах данного месторождения составляет 23,8 % [2].

Все минералы лития характеризуются низким содержанием ценного компонента, еще меньше содержание лития в рудах (0,25–3,0 %). Это вызывает необходимость предварительного обогащения литиевого сырья. Для обогащения литиевых руд используют магнитную сепарацию, флотацию, гравитационные методы и ручную разборку.

Переработка сподуменовых концентратов с получением солей лития может проводиться по щелочной, сульфатной и сернокислотной технологиям. Одной из наиболее эффективных технологий переработки сподуменовых концентратов с получением карбоната лития является технология, основанная на их сернокислотном выщелачивании. В промышленном масштабе технология использована в США для переработки канадских сподуменовых концентратов, содержащих 3–5 % оксида лития [3]. Для исключения больших потерь при флотационном обогащении она стала применяться в США для прямой переработки сподуменовой руды. Прямое выщелачивание руды позволяет извлечь до 80 % лития, что превосходит все другие процессы его извлечения [4]. Для реализации данной технологии требуется большое количество серной кислоты (250 кг на тонну сподуменного концентрата) [5], поэтому переработка концентрата должна осуществляться вблизи ее производства. Крупнейшим производителем серной кислоты в Мурманской области ориентировочно в 2027 г. должна стать Кольская ГМК после запуска нового производства меди по схеме обжиг — выщелачивание — электроэкстракция, поэтому цель настоящей работы состояла в изучении разложения сподуменного концентрата с использованием серной кислоты.

Результаты

Для исследований была использована проба, взятая в районе Колмозерского месторождения, вблизи урочища Колмъявр (рис. 1).

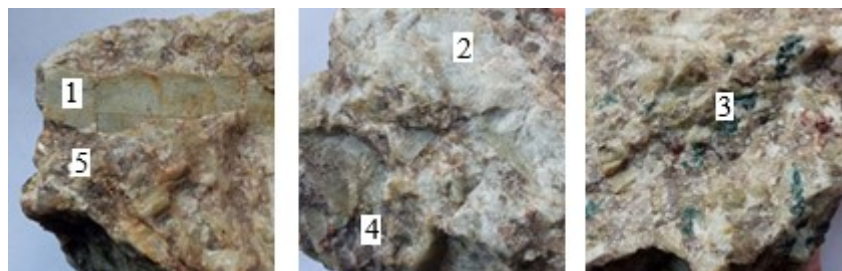


Рис. 1. Общий вид породы с Колмозерского месторождения

Рентгенофазовый анализ (РФА) проб проводили на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex-600 в режиме сканирующей записи в диапазоне 2θ от 6 до 70 ° при скорости 2 °/мин с $\text{Cu-K}\alpha$ (1,5406 Å) излучением и $\text{K}\beta$ -фильтром (Ni). Среди основных минеральных составляющих были выделены (см. рис. 1): 1 — сподумен (spodumene, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$); 2 — альбит (albite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); 3 — фторапатит (fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$); 4 — кварц (quartz, SiO_2); 5 — мусковит (muscovite, $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$). Результаты РФА, а также внешний вид кристаллов сподумена в образцах, в соответствии с модификацией Л. Н. Морозовой [6], позволяют отнести данный минерал к наиболее распространенной генерации — Сподумен-II.

Из представительной пробы руды методом ручной разборки был получен сподуменный концентрат, содержащий 5,6 мас. % Li_2O . В ходе работы было рассмотрено влияние температуры декрипитации (термического превращения), продолжительности процесса и расхода кислоты при сульфатизации сподуменного концентрата. Декрипитацию образцов сподуменного концентрата проводили в муфельной печи в температурном интервале $900\text{--}1200 \pm 2$ °C в течение 1,0 ч. После обжига образовавшийся β -сподумен охлаждали и измельчали до крупности < 80 мкм. Процесс сульфатизации концентрата состоял в предварительной шихтовке измельченного спека с сульфатирующим агентом (93 %-й серной кислотой) и последующей термической обработке шихты при температуре 250 ± 10 °C. Водное выщелачивание лития из огарка после сульфатизации проводили при постоянном перемешивании при температуре 80 ± 5 °C в течение 0,5 ч.

При сопоставлении данных рентгенофазового анализа было установлено, что температура 950 °С является началом высокотемпературного перехода α -сподумена в β -форму. В табл. 1 представлены результаты влияния температуры декрипитации на степень извлечения лития, железа и алюминия в раствор водного выщелачивания огарка. Установлено, что при прямом сернокислотном вскрытии сподумена извлечение лития в раствор составляет 1,4 %. С ростом температуры декрипитации увеличивается степень перевода природной модификации α -сподумена в кислоторастворимую β -модификацию, что приводит к росту степени извлечения лития в раствор выщелачивания. Однако увеличение температуры выше 1000 °С приводит к снижению извлечения Li, Fe и Al, что, вероятно, обусловлено упрочнением кристаллической решетки минерала, вызванным спеканием материала.

Таблица 1

Влияние температуры декрипитации на степень извлечения лития при сульфатизации сподуменового концентрата, %

	Температура, °С						
	–	900	950	1000	1100	1150	1200
Li	1,40	65,6	97,3	92,5	91,7	89,0	81,8
Fe	1,46	2,25	2,65	1,82	1,23	0,96	0,35
Al	8,60	10,3	8,64	7,88	7,57	7,40	6,60

Примечание. Условия: избыток H_2SO_4 40 % к теоретическому количеству, продолжительность сульфатизации 1,5 ч.

Отмечено, что при увеличении расхода кислоты до 150 % от теоретически необходимого степень извлечения лития составляет более 97 % (рис. 2).

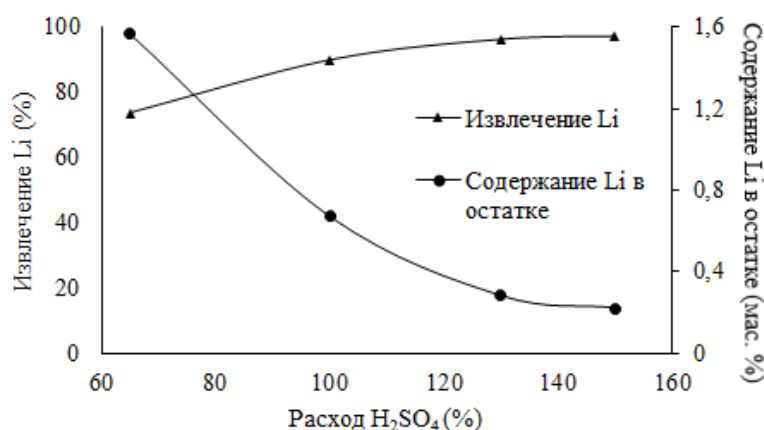


Рис. 2. Влияние расхода кислоты на степень извлечения и остаточное содержание лития в остатке при сульфатизации сподуменового концентрата. Условия: $t_{\text{декрипитации}} = 950$ °С, продолжительность сульфатизации 1,5 ч

В ходе изучения влияния продолжительности процесса сульфатизации обожженного при 950 °С спека было установлено, что с увеличением продолжительности сульфатизации с 0,5 до 2 ч степень извлечения лития возрастает незначительно (табл. 2).

Таблица 2

Влияние продолжительности процесса сульфатизации на степень извлечения и остаточное содержание Li в остатке

	Продолжительность процесса сульфатизации, ч			
	0.5	1.0	1.5	2.0
Содержание Li_2O в остатке, %	0.47	0.24	0.22	0.15
Извлечение Li (по остатку), %	96,6	96,9	97,3	98,1

Примечание. Условия: $t_{\text{декрипитации}} = 950$ °С, расход H_2SO_4 150 % к теоретическому количеству.

Рентгенограммы образцов исходного сподуменового концентрата после декрипитации и сульфатизации представлены на рис. 3. Установлено, что исходный сподумен представлен α -сподуменом. В результате декрипитации при 950 °С образуется β -сподумен. В процессе термообработки шихты с серной кислотой при температуре 250 °С в течение 0,5 ч. образуется «выщелоченный» сподумен [7].

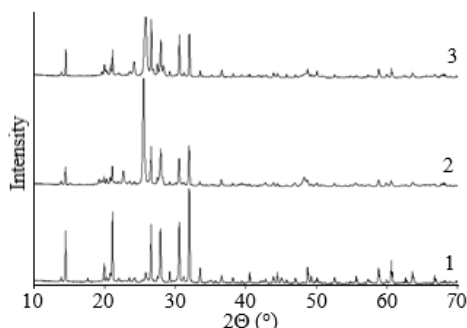


Рис. 3. РФА образцов сподумена:

1 — исходный сподуменовый концентрат; 2 — сподуменовый концентрат после декрипитации при 950 °С;
3 — сподуменовый концентрат после сульфатизации

На рисунке 4 представлена принципиальная схема переработки сподуменового концентрата по сернокислотной технологии. Как можно видеть, одним из основных отходов сернокислотной технологии переработки концентрата является натрийсодержащий маточный раствор, который может быть направлен на получение сульфата натрия. Следует отметить, что технология получения сульфата натрия из сточных вод освоена в Кольской ГМК и согласно представленной схеме эта соль может быть получена из маточного раствора после отделения карбоната лития. Кальцийсодержащие и кремнистые отходы, образующиеся при переработке сподумена, могут быть эффективно использованы в стройиндустрии по технологиям, разработанным в отделе строительных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН.



Рис. 4. Принципиальная схема получения карбоната лития из сподумена по сернокислотной технологии с элементами получения сульфата натрия

Выводы

С учетом нахождения в Мурманской области крупнейшего в России литиевого месторождения и планируемого увеличения производства серной кислоты в АО «Кольская ГМК», сбыт которой затруднен, сернокислотная технология переработки сподуменовых концентратов является наиболее перспективной.

Для проверки и оптимизации представленной схемы требуется проведение лабораторных испытаний по извлечению лития из руды и концентратов с получением опытных образцов готовой продукции и разработка рациональной схемы утилизации отходов производства.

Список источников

1. Линде Т. П., Ставров О. Д., Юшко Н. А. Литий России: состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы // Минеральное сырье. Сер. геолого-экономическая. 2000. № 6. 116 с.
2. Толкушина Е. А., Троицкова М. В., Комин М. Ф. Минерально-сырьевая база лития: проблемы развития и использования // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2012. № 2. С. 2–9.
3. Andrews H. J. Lithium extraction from run-of-mine spodumene ore // Chemical Engineering Progress. 1958. Vol. 54, № 1. P. 54–55.
4. Мелентьев Г. Б., Делицин Л. М. Литий России — стратегический компонент новой энергетики: проблемы и перспективы промышленного производства // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность — 2021. Севастополь, 20–23 сентября 2021. С. 680–686.
5. Усова Т. Ю., Михеева Е. Д. Возможности расширения сырьевой базы лития за счет применения новых технологий переработки сырья // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2018. № 1. С. 73–79.
6. Морозова Л. Н., Базай А. В. Сподумен — основной источник лития редкометалльных пегматитов Колмозерского месторождения // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. Т. 17. С. 369–373.
7. Botto I. L. Leached spodumene Structural and spectroscopic properties of leached spodumene in the acid roast processing // Materials Chemistry and Physics. 1985. Vol. 13, № 5. P. 423–436.

References

1. Linde T. P., Stavrov O. D., Yushko N. A. Lity Rossii: sostoyaniye, perspektivy osvoyeniya i razvitiya mineral'no-syr'yevoy bazy [Lithium in Russia: state, prospects for the development and development of the mineral resource base]. *Mineral'noye syr'ye. Ser. geologo-ekonomicheskaya* [Mineral raw materials. Ser. geological and economic], 2000, no. 6, 116 p. (In Russ.).
2. Tolokushina Ye. A., Troikova M. V., Komin M. F. Mineralno-syryevaya baza litiya: problemy razvitiya i ispolzovaniya [Mineral resource base of lithium: problems of development and use]. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie* [Mineral Resources of Russia. Economics & Management], 2012, no. 2, pp. 2–9. (In Russ.).
3. Andrews H. J. Lithium extraction from run-of-mine spodumene ore. *Chemical Engineering Progress*, 1958, vol. 54, no 1, pp. 54–55.
4. Melentiev G. B., Delitzyn L. M. Litij Rossii - strategicheskij komponent novoj energetiki: problemy i perspektivy promyshlennogo proizvodstva [Lithium of Russia — strategic component of the new energy industry: problems and prospects of industrial production]. *Ekologicheskaya, promyshlennaya i energeticheskaya bezopasnost* [Environmental, industrial and energy security]. Sevastopol, 20–23 sentyabrya 2021, pp. 680–686. (In Russ.).
5. Usova T. Yu., Mikheeva E. D. Vozmozhnosti rasshireniya syr'evoy bazy litiya za schet primeneniya novyh tekhnologij pererabotki syr'ya [Possibilities for the lithium resource base expanding through the use of new technologies for raw materials processing]. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie* [Mineral Resources of Russia. Economics & Management], 2018, no. 1, pp. 73–79. (In Russ.).
6. Morozova L. N., Bazay A. V. Spodumen — osnovnoy istochnik litiya redkometalnykh pegmatitov Kolmozerskogo mestorozhdeniya [Spodumene — the main source of lithium in rare-metal pegmatites of the Kolmozerskoe deposit]. *Trudy Fersmanovskoy nauchnoj sessii GI KNC RAN* [Proceedings of the Fersman Scientific Session of the GI KSC RAS], 2020, vol. 17, pp. 369–373. (In Russ.).
7. Botto I. L. Leached spodumene Structural and spectroscopic properties of leached spodumene in the acid roast processing. *Materials Chemistry and Physics*, 1985, vol. 13, no. 5, pp. 423–436.

Информация об авторах

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, <http://orcid.org/0000-0001-7694-0910>;
Е. А. Щелокова — кандидат технических, старший научный сотрудник, [e.shchelokova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-3374-6856](http://orcid.org/0000-0003-3374-6856);
К. А. Яковлев — ведущий инженер, [k.iakovlev@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-3338-1802](http://orcid.org/0000-0002-3338-1802);
В. Н. Коровин — ведущий технолог;
И. В. Глуховская — ведущий инженер, [a.kasikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-9754-0251](http://orcid.org/0000-0002-9754-0251).

Information about the authors

A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), Leading Researcher, [a.kasikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-7694-0910](http://orcid.org/0000-0001-7694-0910);
E. A. Shchelokova — PhD (Engineering), Senior Researcher, [e.shchelokova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-3374-6856](http://orcid.org/0000-0003-3374-6856);
K. A. Iakovlev — Lead Engineer, [k.iakovlev@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-3338-1802](http://orcid.org/0000-0002-3338-1802);
V. N. Korovin — Leading Technologist;
I. V. Glukhovskaya — Lead Engineer, [a.kasikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-9754-0251](http://orcid.org/0000-0002-9754-0251).

Статья поступила в редакцию 06.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 06.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.