

### Сведения об авторах

**Сания Ержановна Турсынбек** – докторант; e-mail: erzhanovnasss@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0492-5276>.

**Хадичахан Сабиржановна Рафикова** – старший научный сотрудник, ассоциированный профессор, PhD; e-mail: hadichahan@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8028-2244>.

**Валерий Михайлович Дембицкий** – профессор, доктор химических наук; e-mail: valery.dembitsky@lethbridgecollege.ca. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4603-8704>.

**Дарья Сергеевна Золотарева** – научный сотрудник; e-mail: zolotareva.2909@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4809-2616>.

**Елизавета Олеговна Белянкова** – научный сотрудник; e-mail: belyankovae@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7418-0564>.

### Авторлар туралы мәліметтер

**Сәния Ержанқызы Тұрсынбек** – докторант; e-mail: erzhanovnasss@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0492-5276>.

**Хадичахан Сабиржановна Рафикова** – аға ғылыми қызметкер, PhD, қауымдастырылған профессор; e-mail: hadichahan@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8028-2244>.

**Валерий Михайлович Дембицкий** – профессор, химия ғылымдарының докторы; e-mail: valery.dembitsky@lethbridgecollege.ca. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4603-8704>.

**Дарья Сергеевна Золотарева** – ғылыми қызметкер; e-mail: zolotareva.2909@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4809-2616>.

**Елизавета Олеговна Белянкова** – ғылыми қызметкер; e-mail: belyankovae@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7418-0564>.

Received 22.05.2024

Revised 22.06.2024

Accepted 24.06.2024

[https://doi.org/10.53360/2788-7995-2024-3\(15\)-39](https://doi.org/10.53360/2788-7995-2024-3(15)-39)



MPHTI: 53.03.05

**А.К. Сейпиев<sup>1</sup>, А.А. Нурпейсова<sup>1,\*</sup>**

<sup>1</sup>Институт аккумуляторов,

010000, Казахстан, г. Астана, пр. Кабанбай Батыра 53

<sup>2</sup>National Laboratory Astana, Назарбаев Университет,

010000, Казахстан, г. Астана, пр. Кабанбай Батыра 53

\*e-mail: arailym.nurpeissova@nu.edu.kz

## РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ СПОДУМЕНА

**Аннотация:** Эта статья представляет собой обширный обзор современных достижений в области извлечения лития из сподуменовых концентратов, что является ключевым аспектом в разработке этого важного ресурса. Статья начинается с детального описания химических и физических свойств  $\beta$ -сподумена, особенно акцентируя внимание на его значимости для процесса извлечения лития. Основное внимание уделяется разнообразным методам обработки сподумена, включая техники, такие как термическая обработка, кислотное и щелочное выщелачивание, а также более инновационные подходы, вроде использования растворителей и ионного обмена.

В статье освещаются не только технические аспекты каждого метода, но и их экономическая и экологическая устойчивость. Особое внимание уделяется экологическим и экономическим проблемам, связанным с извлечением лития, в том числе стремлению к минимизации отходов и повышению общей эффективности. Авторы также критически анализируют существующие ограничения, такие как высокие затраты и сложности масштабирования процессов.

Важной частью статьи является обзор и сравнение различных исследований и экспериментальных работ в этой области, с акцентом на те, которые успешно перешли от лабораторных исследований к реальному применению. Обсуждается текущее состояние исследований в области извлечения лития и выделяют потенциальные направления для будущих

исследований. Особое внимание уделяется необходимости дальнейшего развития и интеграции этих методов в условиях устойчивого развития и эффективного использования ресурсов.

**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. До второй мировой войны литиевого производства в СССР практически не существовало, но информация о том, что один из изотопов лития необходим, в качестве компонента ядерных вооружений, привело к организации работ по вовлечения в переработку литиевого сырья. Большую роль в этом процессе сыграли теоретические исследования, проводимые под руководством Плющева В. Ё [1,2] Особую значимость имеют работы, выполняемые в Химико-металлургическом институте Западно-Сибирского филиала АН СССР (Новосибирск), в настоящее время ИХТТМ СО РАН, где под руководством Лилеева И.С. была отработана технология переработки сподуменового сырья. Авторами в 1950 г. получена Сталинская премия за внедрение технологии выделения лития из сподумена на Красноярском химико-металлургическом заводе [3]. В последние годы сподумен привлекает внимание в качестве источника лития, поскольку только ресурсы рассола не могут удовлетворить растущий спрос [4]. Сподумен является самым распространенным литийсодержащим минералом в месторождениях твердых пород. Чаще всего он накапливается в позднемагматических образованиях с большим количеством летучих компонентов – пегматитах [5]. Природный  $\alpha$ -сподумен является огнеупорным минералом, и почти все практические методы извлечения требуют кальцинации в качестве предварительного этапа обработки для превращения его в менее огнеупорный  $\beta$ -сподумен. Салақджани, Сингх и Николоски [6] подробно объясняют необходимость предварительной обработки сподумена и структурные изменения, происходящие во время предварительной обработки. В отличие от твердого  $\alpha$ -сподумена  $\beta$ -сподумен хрупок и легко измельчается [7].

Отжиг  $\beta$ -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 [8]. Спрос на литий привел к всплеску исследований ресурсов и методов извлечения для производства литиевых солей высокой чистоты. Наиболее мощные аккумуляторы и накопители устанавливаются в электрическом транспорте и востребованы в сфере возобновляемых источников энергии. Можно сказать, что относительно малогабаритные и долгоживущие аккумуляторы за последние десятилетия радикально изменили человеческую среду обитания [9].

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 [10, 11]. Гидрометаллургические процессы в основном связаны с извлечением путем выщелачивания [12]. Все большее внимание привлекает возможность переработки сподуменового сырья разложением расплавленным  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при 290 °C [13]. Но впервые информация о таком способе извлечения лития с использованием сульфата аммония появилась в работе [14].

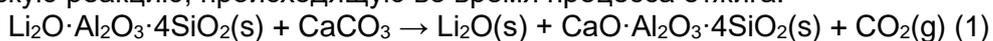
Из всех представленных методов, кислотная обработка с серной кислотой является проверенным, коммерческим процессом, используемым для извлечения лития из сподумена с 1950 года [15]. Однако важно улучшать существующие технологии и разрабатывать новые процессы для снижения производственных затрат и оптимизации выхода литиевых продуктов высокой чистоты.

Данная статья посвящена комплексному обзору существующих и новейших методов извлечения лития, акцентируя внимание на их эффективности, экономической целесообразности и влиянии на окружающую среду.

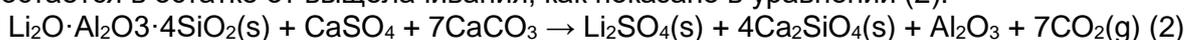
**Пирометаллургическая обработка.** Пирометаллургические процессы включают отжиг  $\alpha$ - или  $\beta$ -сподумена с использованием или без использования соответствующего реагента для разрушения структуры или обмена ионами лития с доступными ионами реагента, образуя водорастворимые соединения. Обычно после этой обработки следует выщелачивание отожженного материала водой.

*Процесс известкования.* Процесс известкования сподумена представляет собой ключевой этап в пирометаллургической обработке, заключающийся в отжиге минерала при температурах выше  $1000^{\circ}\text{C}$  в присутствии извести ( $\text{CaO}$ ) или известняка ( $\text{CaCO}_3$ ). Отжиг при таких высоких температурах приводит к разложению сподумена, за которым следует выщелачивание кальцием водой для растворения и извлечения солей лития [4].

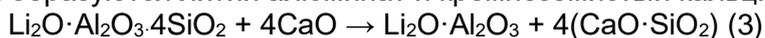
Оптимальные условия для процесса известкования были исследованы и определены как отжиг сподумена с частицами известняка при температурах от  $1000^{\circ}\text{C}$  до  $1230^{\circ}\text{C}$ . Это обеспечивает извлечение лития на уровне около 80%. Уравнение (1) ниже иллюстрирует химическую реакцию, происходящую во время процесса отжига:



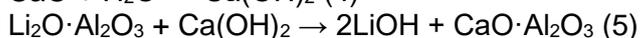
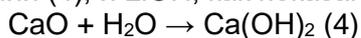
Дальнейшее улучшение процесса было достигнуто путем добавления гипса в смесь для дальнейшей переработки и использования  $\text{CaCl}_2$  для выщелачивания, вместо воды. При этом подходе извлечение лития повышается до 86%, особенно когда процесс проводится при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$ . В этом случае литий восстанавливается в виде  $\text{LiCl}$ , в то время как  $\text{CaCO}_3$  остается в остатке от выщелачивания, как показано в уравнении (2):



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



Выщелачивание избытка  $\text{CaO}$  водой ведет к образованию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , как показано в уравнении (4), и  $\text{LiOH}$ , как показано в уравнении (5):

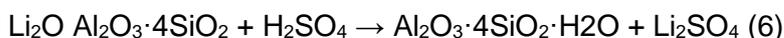


Таким образом, процесс известкования является важным и эффективным способом извлечения лития из сподумена, демонстрируя многообразие подходов в пирометаллургической обработке этого минерала. Вместе с тем, способ имеет серьезные недостатки. Он преимущественно применим к богатым литиевым концентратам, однако и в этом случае извлечение в готовый продукт не превышает 70%, что обусловлено ограниченной растворимостью гидроксида лития и способностью шламов после выщелачивания к схватыванию [16].

Завершая обзор процесса известкования, важно отметить, что методы термической обработки сподумена многообразны и могут значительно отличаться в зависимости от используемых химических реагентов и условий обработки. Примером другого подхода, который также акцентирует внимание на изменении структуры сподумена для облегчения извлечения лития, является кислотная обработка, описанный в следующем разделе.

*Кислотная обработка.* Кислотная обработка с серной кислотой является проверенным, коммерческим процессом, используемым для извлечения лития из сподумена с 1950 года [8]. Кислотная обработка сподумена, также известная как кислотная закалка, начинается с кальцинирования руды сподумена при температурах выше  $1000^{\circ}\text{C}$  [8]. Этот процесс преобразует  $\alpha$ -сподумен в более рыхлую структуру  $\beta$ -сподумена, облегчая доступ кислоты к литиевым ионам.

Основным этапом является обжиг смеси  $\beta$ -сподумена с концентрированной серной кислотой при температурах от  $200^{\circ}\text{C}$  до  $300^{\circ}\text{C}$ . В результате этого процесса образуется нерастворимый остаток и растворимый  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , что облегчает их разделение с помощью водного выщелачивания. Соответствующая химическая реакция представлена уравнением (6):



Эффективность этого процесса зависит от множества факторов, включая массу и размер частиц образца, их распределение, а также условия обработки, такие как температура и перемешивание. Температуры выше  $225^{\circ}\text{C}$  обычно приводят к извлечению более 95% лития, однако температуры свыше  $300^{\circ}\text{C}$  могут негативно сказаться на процессе из-за

увеличения риска спекания. Реакция является экзотермической и требует только короткого периода нагревания [10].

Интересным недавним развитием в этой области является исследование метода обжарки с помощью микроволнового излучения, который показал потенциал для снижения потребления энергии и ускорения процесса, достигая 96% извлечения лития всего за 20 секунд облучения, как было указано у Балакина И.Г., Егоров А.М., Лаврентьев А.В. и др. [17].

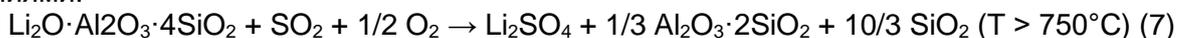
На промышленном уровне кислотная обработка используется для обработки сподумена с низким содержанием лития, достигая степени извлечения от 85% до 90%. Обычно сподумен с размерами частиц менее 74 мкм обрабатывается избытком серной кислоты (30% до 40%) и обжаривается при 250°C. После обжарки, избыточная кислота нейтрализуется известняком, и растворимый сульфат лития отделяется на стадии водного выщелачивания. Количество избыточной кислоты зависит от различных факторов, таких как размер частиц и распределение размеров, форма тигля, механическое перемешивание образца, температура и продолжительность процесса [11].

В целом, кислотная обработка представляет собой важный метод в спектре технологий обработки сподумена, демонстрируя разнообразие подходов к извлечению лития из этого ключевого минерала.

Эти изменения улучшают структуру и ясность раздела 2.2, обеспечивая более плавный переход от предыдущего раздела и подчеркивая важность кислотной обработки как альтернативного метода извлечения лития.

После рассмотрения кислотной обработки, который демонстрирует эффективность химической обработки в изменении структуры сподумена для извлечения лития, переходим к другому инновационному методу – сульфатизации. Этот метод отличается использованием газообразных реагентов и особых температурных условий, что подчеркивает разнообразие подходов в пирометаллургии сподумена.

**Сульфатизация.** Сульфатизация – это продвинутый метод обработки сподумена, основанный на использовании газообразного диоксида и триоксида серы (SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub>) для химического преобразования структуры сподумена при температуре около 800°C. В этом процессе литий извлекается в виде сульфата лития, а остаток содержит муллит и кристобалит [12]. Основные реакции, происходящие в сульфатизации, представлены следующими уравнениями:



Эффективность сульфатизации обусловлена несколькими факторами. Во-первых, температура обработки влияет на скорость и полноту реакций. Хотя более высокие температуры улучшают извлечение лития, они также могут привести к его утрате из-за плавления Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и спекания частиц. Вторым ключевым фактором является соотношение и концентрация газов в реакционной среде. Использование SO<sub>3</sub>, в частности, может повысить степень извлечения лития за счет усиления реакционной способности.

Недостатком сульфатного процесса является практически полная потеря алюминия с отвальным алюмосиликатным кеком, что обусловлено молекулярными преобразованиями сподумена в процессе его спекания сульфатом калия, исключаящими перевод алюминия в растворимое состояние [18].

Современные исследования сульфатизации направлены на уменьшение воздействия на окружающую среду, особенно в отношении выбросов SO<sub>2</sub>, который является токсичным и может нанести вред экосистемам. Технологии улавливания и переработки SO<sub>2</sub>, такие как каталитическое окисление или использование абсорбентов, могут быть интегрированы в процесс для снижения вредных выбросов.

Кроме того, важным аспектом является оптимизация размера частиц сподумена для улучшения эффективности процесса. Мельчайшие частицы обеспечивают более эффективный контакт с реагентами, что способствует более полному извлечению лития. Однако это также может увеличить риск агломерации и спекания частиц при высоких температурах.

Сульфатизация продолжает оставаться предметом активных исследований, с целью улучшения эффективности процесса и снижения экологического воздействия. Разработка более эффективных и экологически устойчивых методов может значительно повлиять на промышленное извлечение лития из сподумена в будущем.

После изучения сульфатизации, который демонстрирует важность газовой фазы в обработке сподумена, мы переходим к другому ключевому методу – хлорному отжигу. Этот метод отличается применением хлора в различных формах, что позволяет исследовать разнообразные пути химической обработки сподумена для извлечения лития.

*Хлорный отжиг.* Хлорный отжиг представляет собой процесс, в котором хлор используется в разных формах для обработки сподумена и извлечения лития. Этот метод включает использование хлорного газа, а также других источников хлорида, и характеризуется различными температурными и временными параметрами.

Хлорирование сподумена хлорным газом – это высокотемпературный процесс, проводимый при температурах выше 1000°C. Полученный LiCl может оставаться в виде жидкости в остатке или испаряться и собираться из реактора [15]. Остаточный материал содержит муллит и кристобалит, что указывает на сохранение алюминия и кремния в нерастворимой форме.

Интересный аспект процесса заключается в возможности добавления тонкого углерода, что позволяет снизить температуру до 600-1000°C. Эта добавка способствует экзотермической реакции углерода с кислородом, высвобождая тепло и способствуя разложению сподумена. В этом процессе образуются SiCl<sub>2</sub> и AlCl<sub>3</sub>, которые испаряются, в то время как LiCl остается в твердом состоянии [19]. Однако этот подход сопряжен с образованием CO, что представляет собой экологическую проблему и требует дополнительных мер контроля выбросов.

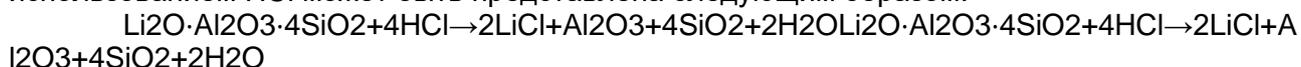
Альтернативные методы хлорирования включают использование HCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl и CaCl<sub>2</sub>. Эти процессы могут достигать высоких степеней извлечения лития, но имеют свои недостатки, включая коррозию оборудования, высокую стоимость и сложность в обращении с побочными продуктами, такими как CO. Например, использование HCl как реагента позволяет проводить хлорирование при более низких температурах, что может снизить энергетические затраты процесса. Тем не менее, управление выбросами HCl и CO остается сложной задачей. Аналогично, применение CaCl<sub>2</sub> предлагает возможность извлечения LiCl, однако высокая стоимость и технические сложности ограничивают его промышленное применение.

Хлорирование сподумена хлорным газом происходит при высоких температурах, обычно выше 1000°C. В этом процессе LiCl образуется в результате следующей химической реакции:



Этот LiCl может оставаться в жидком состоянии или испаряться для последующего сбора. Остаток, содержащий муллит и кристобалит, указывает на сохранение алюминия и кремния в нерастворимой форме. Добавка тонкого углерода позволяет снизить рабочую температуру за счет экзотермической реакции углерода с кислородом, но приводит к образованию CO.

Хлорирование с использованием альтернативных источников хлорида, таких как HCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl и CaCl<sub>2</sub>, может протекать при более низких температурах. Например, реакция с использованием HCl может быть представлена следующим образом:

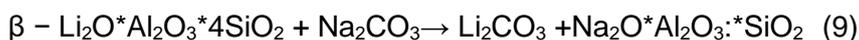


Эти процессы обеспечивают извлечение лития, но сопряжены с рисками коррозии оборудования, высокими эксплуатационными затратами и проблемами, связанными с образованием CO.

После рассмотрения различных методов хлорного отжига, которые демонстрируют разнообразие подходов к химической обработке сподумена, мы переходим к следующей важной теме: отжигу с добавлением натриевых солей и каустической соды. Эти методы представляют собой уникальные химические процессы, отличающиеся от предыдущих, и предоставляют новые возможности для извлечения лития из сподумена.

*Отжиг с добавлением натриевых солей и каустической соды.* Этот раздел исследует различные методы отжига сподумена с использованием натриевых солей и каустической соды. Эти методы предлагают уникальные подходы к извлечению лития, отличающиеся от более традиционных пирометаллургических и гидрометаллургических процессов.

Отжиг β-сподумена с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при температуре около 1200°C приводит к извлечению лития через твердотельную реакцию, образуя Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (уравнение (9)).



Температура выбрана таким образом, чтобы реагенты оставались твердыми, иначе соль будет задерживаться в жидкой фазе, что приведет к низкой выводу продукта [20].  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  является крупной молекулой, что ограничивает ее способность получить доступ ко всему литию в межузловых позициях  $\beta$ -сподумена. Чтобы извлечь оставшийся литий, предлагается добавить 5% масс. меньшей молекулы соли  $\text{NaCl}$ . Самое высокое извлечение, достигнутое с помощью этого метода, составило 71% после 120 минут обжарки при температуре около  $1200^\circ\text{C}$ . Схема процесса получения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  показана на рисунке 1.



Рисунок 1 – Схематическая технологическая схема процесса отжига  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

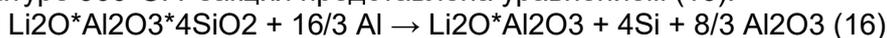
Отжиг литиевой руды, содержащей слюду и сподумен, с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при  $700^\circ\text{C}$  в течение 40 минут, за которой следовало выщелачивание водой, привела к извлечению 70,6%  $\text{Li}$  [21]. Авторы заметили, что образование  $\beta$ -сподумена начинается при  $700^\circ\text{C}$ , и санидин ( $\text{AlLiO}_8\text{Si}_3$ ) начинает формироваться при  $750^\circ\text{C}$ . Механическая активация смеси сподумена с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  перед обжаркой не улучшила извлечение [22].

Использование фторида натрия ( $\text{NaF}$ ) представляет собой инновационный подход к извлечению лития. Ионный обмен, начинающийся при температуре около  $540^\circ\text{C}$ , способствует более эффективному извлечению лития из сподумена. Этот метод обладает потенциалом для снижения энергопотребления и увеличения эффективности извлечения лития, что делает его привлекательным для дальнейших исследований и промышленного применения.

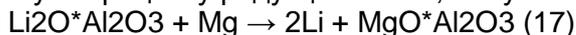
Исследования отжига с использованием нитрата натрия ( $\text{NaNO}_3$ ) и ацетата натрия ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ ) показали, что эти соединения также могут быть использованы для извлечения лития. Хотя эти методы пока не получили широкого распространения, они представляют интерес для будущих исследований в сфере извлечения лития.

Отжиг со щелочью, в частности с гидроксидом натрия ( $\text{NaOH}$ ), представляет собой эффективный метод для извлечения лития. Этот процесс включает отжиг сподумена при температурах от  $400^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$  и позволяет извлекать литий в виде гидроксида, что утрачивает самостоятельный и приобретает вспомогательный характер – служит только целью подготовки сырья для последующей обработки кислотами [23].

**2.6 Металлотермический процесс восстановления.** В этом методе  $\beta$ -сподумен вступает в контакт с расплавленной смесью алюминия и магния в атмосфере аргона при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Реакция представлена уравнением (16):



До 60% лития из начального сырья успешно извлекается, а затем извлеченный литий интегрируется в алюминиевый слиток, полученный в конце эксперимента. Магний способствует процессу редукции лития, как указано в уравнении (17) [24]:



В настоящее время метод кислотного обжига остается единственным коммерчески реализованным способом производства литиевых солей. Пирометаллургические методы, включающие высокотемпературные обработки, сопряжены с потенциальными трудностями и ограничениями, такими как образование газов, значительное энергопотребление и сложные операционные процедуры, что часто ограничивает их масштаб исследований до лабораторного уровня. Несмотря на это, собранные знания могут послужить ценным материалом для разработки более жизнеспособных процессов.

Таблица 1 – Пирометаллургические методы извлечения лития из сподумена.

Пирометаллургические методы извлечения лития из сподумена	Сырье	Добавки	Температ. диапазон °С	Разделение солей лития	Финальн. результат	Статус исследования
Кислотный отжиг	β-сподумен	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200-300	Выщелачивание водой	HAISi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Индустриальный метод извлечения лития из сподумена
Сульфационный отжиг	β-сподумен	SO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	800-900 225-425 (под давление м)	Выщелачивание водоразбавленной кислотой	Муллит/кristобалит	Лабораторный масштаб
	β-сподумен	Cl <sub>2(r)</sub>	1000-1100	Выщелачивание водой	Муллит/кristобалит	Лабораторный масштаб
	β-сподумен	HCl <sub>(r)</sub> KCl	550-800 980-1100	Выщелачивание водой	–	Лабораторный масштаб
Хлорный отжиг		NH <sub>4</sub> Cl	250-750	–	–	–
		CaCl <sub>2</sub>	800-1200	Собирание пара LiCl	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	–
		MgCl <sub>2</sub> -CaCl <sub>2</sub> 12H <sub>2</sub> O (тахигидрат)	550-1200	Выщелачивание водой и кислотой	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> MgO Mg(OH) <sub>2</sub>	–
	α-сподумен	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	700-1200	Выщелачивание водой	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	–
Отжиг натриевыми солями	β-сподумен	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +NaCl	850-1200	–	NaAlSiO <sub>4</sub>	Лабораторный масштаб
		NaF	600-800	Промывка водой и выщелачивание H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Альбит Нефелин	–
Щелочной отжиг	α-сподумен	NaOH	250-350	Выщелачивание водой	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Лабораторный масштаб
Процесс металлотермического восстановления	β-сподумен	Расплавленный алюминий-магний	>900	Выщелачивание водой	–	Лабораторный масштаб

В заключении, хотя металлотермический процесс восстановления показывает обещающие результаты в лабораторных условиях, он пока ограничен своим масштабом и сложностью. Это подчеркивает необходимость продолжения поиска более эффективных и практичных способов извлечения лития из сподумена, особенно в контексте устойчивого и экономически выгодного производства.

После изучения разнообразных пирометаллургических методов, которые представляют собой важные технологии для первичной обработки сподумена, мы переходим к другому важному аспекту извлечения лития – гидрометаллургическим методам. Эти методы включают использование различных растворителей и химических реакций для извлечения лития из обработанного минерала.

**Гидрометаллургическая обработка.** Гидрометаллургическая обработка сподумена осуществляется с использованием кислотных и щелочных систем выщелачивания. Основные результаты исследований в этой области суммируются в следующих подразделах.

**Кислотное выщелачивание.** Кислотное выщелачивание – это химический процесс, используемый для извлечения ценных металлов из руды или другого материала. В этом процессе используются кислоты для растворения целевых минералов или металлов, делая их доступными для дальнейшего восстановления и очистки.

Выщелачивание с использованием фтористоводородной кислоты (HF) является эффективным, но вызывает опасения по безопасности. HF способен разлагать  $\beta$ -сподумен и образовывать LiF, что может быть использовано в производстве криолита и гексафторокремнезема. Однако низкие требования к температуре и короткое время выщелачивания делают этот метод потенциально привлекательным. Такие факторы, как температура, время, кислотность, размер частиц и плотность пульпы, влияют на эффективность извлечения [25].

Сочетание HF и серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) улучшает извлечение лития, ослабляя связи в структуре сподумена. Добавление  $H_2SO_4$  превращает нерастворимые фториды в сульфаты, что повышает эффективность процесса, как было указано у Самойлов В.И. Куленова Н.А., Владимиров А.Г. и др. [26].

Разработанный компанией Lithium Australia, процесс SiLeach® использует смесь  $CaF_2$  и  $H_2SO_4$ . Этот метод считается более безопасным и экономичным по сравнению с процессами, требующими более высоких температур.

Метод выщелачивания с использованием хлористоводородной кислоты (HCl) является одним из старейших подходов к извлечению лития из сподумена. Этот процесс достигает высокого извлечения лития, но детали остаются коммерческой тайной.

*Выщелачивание щелочными металлическими солями.* Выщелачивание щелочными металлическими солями было впервые предложено Линдбладом, Вальденом и Сивандером, 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  $300^\circ C$ . 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.

Выщелачивание сподумена с  $Na_2CO_3$  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.

В недавнем исследовании Куанг и соавторы [27] провели выщелачивание  $\beta$ -сподумена с использованием раствора  $Na_2SO_4$  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  $230^\circ C$  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 [28], что привело к образованию виргилита ( $Li_xAl_xSi_3-xO_6$ ) 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 ( $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ ) и нереагировавшим  $\beta$ -сподуменом. соедини к остальным разделом плавно и со смыслом

Помимо традиционных химических методов выщелачивания, как описано выше, существуют и другие инновационные подходы к извлечению лития из сподумена. Одним из таких подходов являются биологические методы, которые представляют собой альтернативную стратегию извлечения лития, основанную на использовании микроорганизмов.

*Щелочные методы выщелачивания лития из сподумена.* Эдисон 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 достиг более 90% извлечения лития путем переваривания  $\beta$ -сподумена с известью и горячей водой при температурах между 100°C и 205°C и давлениях от 15 до 250 psi. Ановитц и др. запатентовали промышленный процесс, включающий реакцию сподумена с гидроксидом натрия или калия при 200°C-300°C. Кавецки и Коул сообщили о формировании  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  путем выщелачивания сподумена с  $\text{NaOH}$  при его точке кипения, затем переваривания и выщелачивания водой и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Катович 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. изучили щелочное выщелачивание  $\alpha$ -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.  $\text{CaO}$  улучшает извлечение лития и приводит к образованию натрий-кальций цеолита ( $\text{NaCaHSiO}_4$ ). Увеличение времени выщелачивания и концентрации  $\text{NaOH}$  положительно влияет на извлечение лития, причем максимальное извлечение составляет 93,3% при 250°C в течение 6 часов с использованием концентрации  $\text{NaOH}$  400 г/л и соотношения жидкость/твердое вещество 7 мл/г.

Помимо традиционных химических методов выщелачивания, как описано выше, существуют и другие инновационные подходы к извлечению лития из сподумена. Одним из таких подходов являются биологические методы, которые представляют собой альтернативную стратегию извлечения лития, основанную на использовании микроорганизмов.

*Биологическое выщелачивание сподумена.* Сподумен проявляет нестабильность в естественных условиях, в зонах выветривания пегматитовых месторождений обнаруживаются различные микроорганизмы. Эти микроорганизмы могут ускорять выщелачивание  $\text{Li}$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{Si}$  в химическом выщелачивании сподумена, образуя органические кислоты, такие как щавелевая кислота и лимонная кислота. Исследования биологического выщелачивания с использованием *Aspergillus niger* показали, что  $\alpha$ -сподумен относительно инертен, тогда как более высокие значения лития были получены из  $\beta$ -сподумена. 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  $\beta$ -сподумена, которое включает стадию кальцинации при температуре около 1000°C. Выщелачивание  $\alpha$ -сподумена с использованием  $\text{HF}$  или фторидов требует тщательного проектирования для безопасного обращения с  $\text{HF}$ . В таблице 2 подробно представлены гидрометаллургические процессы извлечения лития из сподумена.

После изучения различных методов выщелачивания, включая химические, щелочные и биологические подходы, следующий раздел представляет текущее состояние извлечения лития из сподумена. Этот раздел демонстрирует, как технологии развивались с течением времени и какие методы наиболее эффективно используются сегодня в промышленности.

**Текущее состояние извлечения лития из сподумена.** Современный рынок лития демонстрирует разнообразие источников его добычи. В настоящее время около 50% всего добытого лития происходит из рассолов, в то время как приблизительно 40% производится из литиевых минералов, главным образом сподумена. Оставшаяся часть, составляющая примерно 10%, добывается из глин и переработанных батарейных отходов. Это распределение подчеркивает значимость сподумена как важного источника лития на мировом рынке.

Таблица 2 – Гидрометаллургические методы извлечения лития из сподумена

Гидрометаллургические методы извлечения лития из сподумена	Сырье	Добавки	Температурный диапазон °С	Остаток
	α и β-сподумены	HF	70-100	Криолит анальцим из гексафторсиликата
Кислотное выщелачивание	α и β-сподумены	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +HF	~100	–
	α-сподумен	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CaF <sub>2</sub> (Силикат)	~100	–
	β-сподумен	CHI	90-100	–
Выщелачивание солей щелочных металлов	β-сподумен	NaCl+CaOH	150-250	Анальцим
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	150-260	–
		Na <sub>2</sub> CO <sub>4</sub>	150-230	–
Щелочное выщелачивание	α и β-сподумены	NaOH	200-300	–
Биовыщелачивание	β-сподумен	Penicillium purpurogenum Aspergillus niger Rhodotorula	–	–

Доминирующим методом извлечения лития из сподумена остается кислотное обжигание с использованием концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Примером может служить ведущий китайский производитель литиевых солей, Jiangsu Lithium, который применяет этот метод для производства литиевых солей, нацеленных на рынок литий-ионных аккумуляторов. Аналогично, Nemaska Lithium в Канаде использует кислотное обжигание для производства высококачественного литиевого гидроксида.

Технологии извлечения лития продолжают развиваться. Компании Tianqi Lithium и Albemarle Kemerton в Западной Австралии начали производство LiOH, используя метод кислотного обжигания. Существуют и альтернативные методы, такие как частичное извлечение с использованием Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, реализованные на заводе в Квебеке, Канада. Эти методы демонстрируют разнообразие подходов к извлечению лития из сподумена.

Инновационные методы, такие как масштабные испытания Neometal с использованием HCl и пилотные испытания метода Sileach® от Lithium Australia, указывают на потенциал будущих технологий в этой области. Эти разработки могут привести к существенным изменениям в методах извлечения лития из-за растущего спроса и необходимости более экологически устойчивых процессов.

**Заключение:** Извлечение лития из сподумена привлекло значительное научное внимание в последние годы, открывая новые перспективы и методы для эффективного и экологически устойчивого получения этого ценного ресурса. Хотя традиционные методы, такие как декрепитация, кислотная обработка и водное выщелачивание, использовались более 50 лет, современные исследования стремятся улучшить эти процессы, снижая воздействие на окружающую среду и повышая эффективность.

Гидрометаллургические методы, особенно те, что применяются к β-сподумену, показали обнадеживающие результаты в увеличении скорости извлечения лития. Растворы натриевых солей, используемые в этих процессах, способствуют ионному обмену, минимизируя растворение других элементов и повышая чистоту конечного продукта. Инновационные методы, такие как SiLeach®, предлагают альтернативные подходы к гидрометаллургическому извлечению лития из α-сподумена, потенциально снижая энергопотребление и связанные риски.

Факторы, влияющие на извлечение лития, включают температуру, тип и дозировку реагента, время реакции, размер частиц, скорость перемешивания и плотность пульпы. Эти переменные требуют тщательной оптимизации для достижения эффективности в коммерческих процессах.

Экономическая целесообразность каждого метода зависит от скорости извлечения лития, затрат на обработку и рыночной стоимости конечного продукта, при этом затраты на очистку играют значительную роль в общей экономической эффективности.

В заключение, текущее и будущее исследование и разработка в области извлечения лития из сподумена продолжает быть ключевым аспектом для удовлетворения мирового спроса на литий. Учитывая растущую потребность в литии для энергетических решений, таких как литий-ионные батареи, эффективные и экологически устойчивые методы извлечения будут играть важную роль в устойчивом развитии и энергетической безопасности в будущем.

### Список литературы

1. Опытно-промышленные испытания способа получения гидродиалюмината лития из необогащенного сподуменного сырья / И.С. Лилеев и др. // Химия и технология гидродиалюмината лития. – 1969. – Ч. 1. – С. 242-311.
2. Zelikman, A.N. Metallurgy of rare metals (translated from Russian) / A.N. Zelikman, O.E. Krein, G.V. Samsonov // DC: NASA and National Science Foundation. – 1966. P. 458.
3. Литиевые месторождения сподуменных пегматитов Сибири / Владимиров А.Г. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – № 18. – 4 с.
4. Patent 2516109 United States, US4964748A. Method of extracting lithium values from spodumene ores / Ellestad R.B., Leute K.M.; Assignee: Metalloy Corp.; Filing Date: 09.16.1948; Publication Date: 07.25.1950. – 5 p.
5. Плющев В.Е. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия / В.Е. Плющев, Б.Д. Стенин. – Москва: Изд. Химия, 1970. – 187 с.
6. Salakjani N.K. Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 2: Microwave heating / N.K. Salakjani, A.N. Nikoloski, P. Singh // Minerals Engineering. – 2017. – Vol. 100. – P. 191-199. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.11.004>.
7. Лейбин В. Технологический шанс русского лития / В. Лейбин // Эксперт. – 2023. – № 27.
8. Salakjani N.K. Acid roasting of spodumene: Microwave vs. conventional heating / N.K. Salakjani, P. Singh, A.N. Nikoloski // Minerals Engineering. – 2019. – Vol. 138. – P. 161-167. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2019.05.003>.
9. Impact of the impurities on lithium extraction from  $\beta$ -spodumene in the sulfuric acid process/ F. Lajoie-Leroux et al // Minerals Engineering. – 2018. – Vol. 129. – P. 1-18. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2018.09.011>.
10. Patent 2972517 United States, US723459A. Method of producing lithium sulfate from alpha and beta spodumene / MacEwan; Application filed by Department OF MINES. Application granted 1961-02-21. Publication of US2972517A 1978-02-21.
11. Khamizov R.Kh. Features of the Hydrosulfate Method for Processing Alumina-Containing Raw Materials in a Closed Reagent Cycle / R.Kh. Khamizov et al // Applied science. – 2022. – № 12(21). – P. 11057. DOI: <https://doi.org/10.3390/app122111057>.
12. Patent 2840455 United States, US395813A. Production of lithium carbonate / Dwyer Th. E.; Application filed by Tholand Inc.; Application granted 1958-06-24; Publication of US2840455A 1975-06-24.
13. Barbosa L.I. Kinetic study on the chlorination of  $\beta$ -spodumene for lithium extraction with  $\text{Cl}_2$  gas / L.I. Barbosa, N.G. Valente, J.A. González // Thermochim Acta. – 2013. – Vol. 557. – P. 61-67. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.01.033>.
14. Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов: учебник для вузов / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов: 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1991 – 336 с.
15. Патент RU 2 663 021 С1 Российская Федерация, МПК C22B 26/12(2006.01) C22B 3/08(2006.01). Способ извлечения лития из сподумена / Балакина И.Г. и др.; заявитель и патентообладатель Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии; заявл. 2017.07.17; опубл. 218.08.01. – 6 с.
16. Плющев В.Е. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия: Монография / В.Е. Плющев, Б.Д. Степин. – М.: Химия, 1970. – 408 с.
17. Patent 265449 Canada. Chloride Production. A.J. MacDougall, 1926.
18. Santos L.L. Beta-spodumene: $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : $\text{NaCl}$  system calcination: A kinetic study of the conversion to lithium salt / L.L. Santos, R.M. Nascimento, S.B.C Pergher // Chemical Engineering

- Research and Design. – 2019. – Vol. 147. – P. 338-345. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2019.05.019>.
19. Ekstraksi Litium dari  $\beta$  – Spodumen Hasil Dekomposisi Batuan Sekismika Indonesia Menggunakan Aditif Natrium Sulfat / N.C. Natasha et al // *Metalurgi*. – 2018. – № 2. – P. 69-78. DOI: <http://10.14203/metalurgi.v33i2.429>.
20. Setoudeh N. Enhancing lithium leaching by mechanical activation / N. Setoudeh, A. Nosrati, N.J. Welham // *Mongolian Journal of Chemistry*. – 2018. – Vol. 19, № 45. – P. 44-48. DOI: <http://dx.doi.org/10.5564/mjc.v19i45.1090>.
21. Химия и технология редких и рассеянных элементов. / Под ред. К.А. Большакова. – Т.2: Технология редких и рассеянных элементов. – М.: Высшая школа, 1969. – 43 с.
22. Mast, E. Lithium production from spodumene / E. Mast, 2002. – EDN FTMUMB.
23. Rosales G.D. Novel process for the extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by leaching with HF / G.D. Rosales, M.D.C. Ruiz, M.H. Rodriguez // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Vol. 147-148. – P. 1-6. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.009>.
24. Патент 2361939 Российская Федерация, МПК С22В 26/12(2006.01), С22В 3/08(2006.01). Способ переработки концентрата бета-сподумена / Самойлов В.И. Куленова Н.А., Владимиров А.Г. и др.; заявитель и патентообладатель Институт геологии и минералогии Сибирского отделения РАН; заявл.: 2008.02.29; опубл. 2009.07.20, Бюл. № 20. – 5 с.
25. Extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene using sodium sulfate solution / G. Kuang et al // *Hydrometallurgy* / – 2018 – Vol. 177. – P. 49-56. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.02.015>.
26. White G.D. Some aspects of the recovery of lithium from spodumene / G.D. White, T.N. McVay // *Metallurgy and Ceramics U. S. Atomic Energy Commission*. – 1958. – ORNL 2450, № 17. – P.1-17.

#### References

1. Opytno-promyshlennyye ispytaniya sposoba polucheniya gidrodialyuminata litiya iz neobogashchennogo spodumenovogo syr'ya / I.S. Lileev i dr. // *Khimiya i tekhnologiya gidrodialyuminata litiya*. – 1969. – CH. 1. – S. 242-311. (in Russian).
2. Zelikman, A.N. *Metallurgy of rare metals* (translated from Russian) / A.N. Zelikman, O.E. Krein, G.V. Samsonov // DC: NASA and National Science Foundation. – 1966. R. 458. (in English).
3. Litievyye mestorozhdeniya spodumenovykh pegmatitov Sibiri / Vladimirov A.G. i dr. // *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. – 2012. – № 18. – 4 с. (in Russian).
4. Patent 2516109 United States, US4964748A. Method of extracting lithium values from spodumene ores / Ellestad R.B., Leute K.M.; Assignee: Metalloy Corp.; Filing Date: 09.16.1948; Publication Date: 07.25.1950. – 5 p. (in English).
5. Plyushchev V.E. *Khimiya i tekhnologiya soedinenii litiya, rubidiya i tseziya* / V.E. Plyushchev, B.D. Stenin. – Moskva: Izd. Khimiya, 1970. – 187 s. (in Russian).
6. Salakjani N.K. Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 2: Microwave heating / N.K. Salakjani, A.N. Nikoloski, P. Singh // *Minerals Engineering*. – 2017. – Vol. 100. – P. 191-199. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.11.004>. (in English).
7. Leibin V. *Tekhnologicheskii shans russkogo litiya* / V. Leibin // *Ehkspert*. – 2023. – № 27. (in Russian).
8. Salakjani N.K. Acid roasting of spodumene: Microwave vs. conventional heating / N.K. Salakjani, P. Singh, A.N. Nikoloski // *Minerals Engineering*. – 2019. – Vol. 138. – P. 161-167. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2019.05.003>. (in English).
9. Impact of the impurities on lithium extraction from  $\beta$ -spodumene in the sulfuric acid process / F. Lajoie-Leroux et al // *Minerals Engineering*. – 2018. – Vol. 129. – P. 1-18. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2018.09.011>. (in English).
10. Patent 2972517 United States, US723459A. Method of producing lithium sulfate from alpha and beta spodumene / MacEwan; Application filed by Department OF MINES. Application granted 1961-02-21. Publication of US2972517A 1978-02-21. (in English).
11. Khamizov R.Kh. Features of the Hydrosulfate Method for Processing Alumina-Containing Raw Materials in a Closed Reagent Cycle / R.Kh. Khamizov et al // *Applied science*. – 2022. – № 12(21). – R. 11057. DOI: <https://doi.org/10.3390/app122111057>. (in English).

12. Patent 2840455 United States, US395813A. Production of lithium carbonate / Dwyer Th. E.; Application filed by Tholand Inc.; Application granted 1958-06-24; Publication of US2840455A1975-06-24. (in English).
13. Barbosa L.I. Kinetic study on the chlorination of  $\beta$ -spodumene for lithium extraction with  $\text{Cl}_2$  gas / L.I. Barbosa, N.G. Valente, J.A. González // *Thermochim Acta*. – 2013. – Vol. 557. – R. 61-67. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.01.033>. (in English).
14. Zelikman A.N. *Metallurgiya redkikh metallov: uchebnik dlya vuzov* / A.N. Zelikman, B.G. Korshunov: 2-e izd., pererab. i dop. – M.: Metallurgiya, 1991 – 336 c. (in Russian).
15. Patent RU 2 663 021 C1 Rossiiskaya Federatsiya, MPK C22B 26/12(2006.01) C22B 3/08(2006.01). Sposob izvlecheniya litiya iz spodumena / Balakina I.G. i dr.; zayavitel' i patentoobladatel' Vedushchii nauchno-issledovatel'skii institut khimicheskoi tekhnologii; zayavl. 2017.07.17; opubl. 218.08.01. – 6 s. (in Russian).
16. Plyushchev V.E. *Khimiya i tekhnologiya soedinenii litiya, rubidiya i tseziya: Monografiya* / V.E. Plyushchev, B.D. Stepin. – M.: Khimiya, 1970. – 408 s. (in Russian).
17. Patent 265449 Canada. Chloride Production. A.J. MacDougall, 1926. (in English).
18. Santos L.L. Beta-spodumene: $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : $\text{NaCl}$  system calcination: A kinetic study of the conversion to lithium salt / L.L. Santos, R.M. Nascimento, S.B.C. Pergher // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2019. – Vol. 147. – R. 338-345. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2019.05.019>. (in English).
19. Ekstraksi Litium dari  $\beta$  – Spodumen Hasil Dekomposisi Batuan Sekismika Indonesia Menggunakan Aditif Natrium Sulfat / N.C. Natasha et al // *Metalurgi*. – 2018. – № 2. – R. 69-78. DOI: <http://10.14203/metalurgi.v33i2.429>. (in English).
20. Setoudeh N. Enhancing lithium leaching by mechanical activation / N. Setoudeh, A. Nosrati, N.J. Welham // *Mongolian Journal of Chemistry*. – 2018. – Vol. 19, № 45. – R. 44-48. DOI: <http://dx.doi.org/10.5564/mjc.v19i45.1090>. (in English).
21. *Khimiya i tekhnologiya redkikh i rasseyannykh ehlementov.* / Pod red. K.A. Bol'shakova. – T.2: *Tekhnologiya redkikh i rasseyannykh ehlementov.* – M.: Vysshaya shkola, 1969. – 43 s. (in Russian).
22. Mast, E. Lithium production from spodumene / E. Mast, 2002. – EDN FTMUMB. (in English).
23. Rosales G.D. Novel process for the extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by leaching with HF / G.D. Rosales, M.D.C. Ruiz, M.H. Rodriguez // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Vol. 147-148. – R. 1-6. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.009>. (in English).
24. Patent 2361939 Rossiiskaya Federatsiya, MPK C22B 26/12(2006.01), C22B 3/08(2006.01). Sposob pererabotki kontsentrata beta-spodumena / Samoilov V.I. Kulenova N.A., Vladimirov A.G. i dr.; zayavitel' i patentoobladatel' Institut geologii i mineralogii Sibirskogo otdeleniya RAN; zayavl.: 2008.02.29; opubl. 2009.07.20, Byul. № 20. – 5 s. (in Russian).
25. Extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene using sodium sulfate solution / G. Kuang et al // *Hydrometallurgy* / – 2018 – Vol. 177. – R. 49-56. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.02.015>. (in English).
26. White G.D. Some aspects of the recovery of lithium from spodumene / G.D. White, T.N. McVay // *Metallurgy and Ceramics U. S. Atomic Energy Commission*. – 1958. – ORNL 2450, № 17. – R.1-17. (in English).

### **Информация о финансировании**

*Работа выполнена в рамках проекта грантового финансирования Комитета науки МНВО РК (грант №AP13068098 «Получение литиевых композитов батарейного класса из казахстанского сподумена»).*

**А.К. Сейпиев<sup>1</sup>, А.А. Нурпейсова<sup>1,2\*</sup>**

<sup>1</sup>Аккумуляторлар институты,

010000, Қазақстан, Астана, Қабанбай Батыра даңғылы, 53

<sup>2</sup>National Laboratory Astana ЖМ, Назарбаев Университет,

010000, Қазақстан, Астана, Қабанбай Батыр даңғылы, 53

\*e-mail: arailym.nurpeissova@nu.edu.kz

### **СПОДУМЕННЕН ЛИТИЙДІ АЛУДЫҢ ӘРТҮРЛІ ӘДІСТЕРІ**

*Бұл мақала осы маңызды ресурсты дамытудың негізгі аспектісі болып табылатын сподумен концентраттарынан литий алу саласындағы заманауи жетістіктерге кең шолу болып*

табылады. Мақала  $\beta$ -сподуменнің химиялық және физикалық қасиеттерін егжей-тегжейлі сипаттаудан басталады, әсіресе оның литий алу процесіндегі маңыздылығына назар аударады. Сподуменді өңдеудің әртүрлі әдістеріне, соның ішінде термиялық өңдеу, қышқыл және алкалий шаймалау сияқты әдістерге, сондай-ақ еріткіштер мен ион алмасуды қолдану сияқты инновациялық тәсілдерге назар аударылады.

Мақалада әр әдістің техникалық аспектілері ғана емес, сонымен қатар олардың экономикалық және экологиялық тұрақтылығы да қамтылған. Литийді қалпына келтіруге байланысты экологиялық және экономикалық мәселелерге, соның ішінде қалдықтарды азайтуға және жалпы тиімділікті арттыруға бағытталған. Авторлар сонымен қатар жоғары шығындар мен процестерді масштабтау қиындықтары сияқты бар шектеулерді сыни тұрғыдан талдайды.

Мақаланың маңызды бөлігі-осы саладағы әртүрлі зерттеулер мен эксперименттік жұмыстарға шолу және салыстыру, зертханалық зерттеулерден нақты қолдануға сәтті көшкендерге баса назар аудару. Литий алу саласындағы зерттеулердің қазіргі жағдайы талқыланады және болашақ зерттеулер үшін әлеуетті бағыттарды көрсетеді. Ресурстарды тұрақты дамыту және тиімді пайдалану жағдайында осы әдістерді одан әрі дамыту және интеграциялау қажеттілігіне ерекше назар аударылады.

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

**A.K. Seipiyev<sup>1</sup>, A.A. Nurpeissova<sup>1,2\*</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Batteries LLP,

010000, Kazakhstan, Astana, 53 Kabanbay Batyr Ave.

<sup>2</sup>National Laboratory Astana, Nazarbayev University,  
010000, Kazakhstan, Astana, 53 Kabanbay Batyr Ave.,

\*e-mail: arailym.nurpeissova@nu.edu.kz

## VARIOUS WAYS OF EXTRACTION OF LITHIUM FROM SPODUMENE

*This article provides an extensive review of the current advances in the extraction of lithium from spodumene concentrates, a key aspect in the development of this important resource. The article begins with a detailed description of the chemical and physical properties of  $\beta$ -spodumene, particularly emphasizing its importance to the lithium extraction process. The focus is on a variety of methods for processing spodumene, including techniques such as thermal treatment, acid and alkali leaching, as well as more innovative approaches such as solvent utilization and ion exchange.*

*The article highlights not only the technical aspects of each technique, but also their economic and environmental sustainability. Particular attention is paid to the environmental and economic challenges associated with lithium extraction, including the desire to minimize waste and improve overall efficiency. The authors also critically analyze existing limitations such as high costs and process scaling difficulties.*

*An important part of the article is a review and comparison of various research and experimental works in this field, with an emphasis on those that have successfully moved from laboratory studies to real-world applications. The current state of research in lithium extraction is discussed and potential directions for future research are highlighted. Emphasis is placed on the need to further develop and integrate these techniques in the context of sustainable development and efficient resource utilization.*

**Key words:** lithium; extraction; spodumene; hydrometallurgy; pyrometallurgy.

### Сведения об авторах

**Адилхан Кайратович Сейпиев** – магистр; ТОО «Институт аккумуляторов», Казахстан; e-mail: adilol98@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-2899-1529>.

**Арайлым Ахметбекқызы Нурпейсова\*** – Доктор философии в области энергетических наук и технологий; ТОО «Институт аккумуляторов», ЧУ National Laboratory Astana, Назарбаев Университет, Казахстан; e-mail: arailym.nurpeissova@nu.edu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9657-2964>.

### Авторлар туралы мәліметтер

**Адилхан Кайратович Сейпиев** – магистр; «Аккумуляторлар институты» ЖШС, Қазақстан; e-mail: adilol98@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-2899-1529>.

**Арайлым Ахметбекқызы Нурпейсова\*** – Энергетика ғылымдары және технологиялар саласындағы философия докторы; «Аккумуляторлар институты» ЖШС, National Laboratory Astana ЖМ, Назарбаев Университет, Қазақстан; e-mail: arailym.nurpeissova@nu.edu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9657-2964>.

## Information about the authors

**Adilkhan Seipyiev** – Master; Institute of Batteries LLP, Kazakhstan; e-mail: adilol98@gmail.com.  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-2899-1529>.

**Arailym Nurpeissova\*** – Doctor in Energy Sciences and Technologies; Institute of Batteries LLP, PI National Laboratory Astana, Nazarbayev University, Kazakhstan; e-mail: arailym.nurpeissova@nu.edu.kz.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9657-2964>.

Поступила в редакцию 13.02.2024

Поступила после доработки 01.07.2024

Принята к публикации 03.07.2024

[https://doi.org/10.53360/2788-7995-2024-3\(15\)-40](https://doi.org/10.53360/2788-7995-2024-3(15)-40)

MPHTI: 61.31.57



**М.Н. Ишанова\***, **А.А. Кадирбаева<sup>1</sup>**, **А.Ф. Минаковский<sup>2</sup>**, **Н.К. Сагымбекова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Южно-Казахстанский университет имени М. Ауезова,  
160001, Республика Казахстан, г. Шымкент, проспект Тауке хана 5,

<sup>2</sup>Белорусский Государственный технологический университет,  
220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а

\*e-mail: ishanova.marzhan@mail.ru

## ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ АКТИВАЦИИ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ДАРБАЗИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Аннотация:** В нашей стране проблема очистки воды остается актуальной, причем этому способствует рост внешних факторов, к которым можно отнести увеличение количества промышленных предприятий, развитие сельского хозяйства, рост городов и другие. Цель. Для решения проблемы очистки сточной воды экономически выгодно создание новых сорбентов, из имеющихся в нашей стране ресурсов. Для обработки бентонитовой глины в экспериментальных условиях были выбраны инструментальные методы испытаний с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки Jeol JSM-6490I V, ИК-Фурье спектрометр NEXUS E.S.P. (Thermo Scientific, США), лазерный анализатор размеров частиц Analizette 22 Micro Tec (Fritsch GmbH, Германия). По результатам инструментальных исследований определен элементный и минералогический состав бентонитовой глины из Дарбазинского месторождения с использованием сканирующего растрового электронного микроскопа и ИК-Фурье спектрометра. Полученный сорбент на основе бентонитовой глины имеет высокую сорбционную способность и рекомендуется применять при очистке сточных вод химических производств. Полученный сорбент на основе бентонитовой глины из Дарбазинского месторождения позволяет очистить сточные воды различных производств содержащих ионы тяжелых металлов до 95%. Разработанный сорбент на основе бентонитовой глины имеет экологическую и экономическую эффективность, связи с использованием местных природных ресурсов. Таким образом, следует отметить, что для адсорбционной очистки сточных вод химических производств с высокой степенью возможно использование эффективных сорбентов на основе бентонитовых глин Дарбазинского месторождения. Также следует отметить, что использование бентонитовых глин для очистки воды процессом сорбции является эффективной и доступной альтернативой адсорбентов, которые показывают высокую адсорбционную емкость по отношению к различным соединениям.

**Ключевые слова:** бентонит, месторождение Дарбаза, монтмориллонит, адсорбция, тяжелые металлы, сорбционная емкость, глина.

### Введение

Одной из наиболее острых экологических и экономических проблем нашего времени является загрязнение и низкое качество очистки сточных вод. Причиной большого запаса загрязненных сточных вод является ежегодное увеличение промышленных предприятий, а также значительные перегрузки уже имеющихся очистных сооружений. Следует отметить, что из общего количества водозабора воды, на производственные нужды вода потребляется больше, чем на хозяйственно-питьевые. Многочисленные исследования показывают, что широко распространенной проблемой загрязнения природных сред – атмосферы, почвы, воды, растений и животных является загрязнение тяжелыми металлами. Важным для