

Водородный показатель растворов со временем постепенно увеличивается.

Дальнейшие исследования планируется проводить по нескольким направлениям: оценка влияния концентрации растворов, оценка влияния газов в растворах (прежде всего углекислого газа), оценка влияния электрохимических явлений, возникающих при окислении сульфидных руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин, А.Г. Курс минералогии: Учеб. пособие / А.Г. Бетехтин. — М.: КДУ, 2007. — 721 с.
2. Глинка, Н.К. Общая химия: Учеб. пособие для вузов / Н.К. Глинка. — М.: ИнтегралПресс, 2007. — 728 с.
3. Зверев, В.П. Миграция химических элементов в подземных водах СССР. Закономерности и количественная оценка / В.П. Зверев, В.И. Кононов, В.А. Ильин и др. / Тр. АН СССР. Вып. 261. — М.: Наука, 1974. — 239 с.
4. Иванов, В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник в 6 кн. Кн. 4 / В.В. Иванов. — М.: Экология, 1996. — 416 с.
5. Керн, Р. Основы термодинамики для минералогов, петрографов, геологов: Пер. с фр. / Р. Керн, А. Вайсброт. — М.: Мир, 1966. — 278 с.
6. Колотов, Б.А. Гидрогеохимия рудных месторождений / Б.А. Колотов. — М.: Недра, 1992. — 192 с.

7. Колотов, Б.А. Основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений / Б.А. Колотов, С.Р. Крайнов, В.З. Рубейкин. — М.: Недра, 1983. — 199 с.
8. Крайнов, С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. 2-е изд., доп. / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец. — М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. — 672 с.
9. Крайнов, С.Р. Гидрогеохимия / С.Р. Крайнов, В.М. Швец. — М.: Недра, 1992. — 463 с.
10. Нюссик, Я.М. Электрохимия в геологии / Я.М. Нюссик, И.Л. Ковов — Л.: Наука, 1981. — 240 с.
11. Овчинников, А.М. Гидрогеохимия / А.М. Овчинников. — М.: Недра, 1970. — 200 с.
12. Пеков, И.В. Минералогический Альманах. Рубцовское месторождение (Северо-Западный Алтай, Россия): минералогия зоны окисления. — Т. 16. — Вып. 1 / И.В. Пеков, И.С. Лыкова. — М.: ООО «МИНЕРАЛ-АЛЬМАНАХ», 2011. — С. 79–80.
13. Романцева, Л.М. Сборник задач и упражнений по общей химии. 2-е изд., перераб. и доп. / Л.М. Романцева, З.Л. Лещинская, В.А. Суханова. — М.: Высшая школа, 1991. — 288 с.
14. Сауков, А.А. Геохимия / А.А. Сауков. — М.: Наука, 1966. — 487 с.
15. Шуйский, А.В. Экспериментальная минералогия и генезис вырабатываемого малахита: Дис... канд. геол.-минер. наук / А.В. Шуйский. — СПб.: СПбГУ, 2015. — 185 с.

© Коллектив авторов, 2018

Белов Константин Владимирович // kostik-belowne@rambler.ru
Вязкова Ольга Евгеньевна // wjask@yandex.ru
Васильева Диана Эдуардовна // dianavasiljeva2010@mail.ru
Черкинская Мария Александровна // fridalla@mail.ru

ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 622.7:549.642.27

Курков А.В., Ануфриева С.И., Лихникевич Е.Г.,
Рогожин А.А. (ФГБУ «ВИМС»)

КОМПЛЕКС СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПЕРЕРАБОТКИ СПОДУМЕНОВЫХ РУД

Россия по количеству запасов литиевых руд занимает одно из ведущих мест в мире. Однако литиевое сырье в последние два десятилетия в стране не производится, в то время как литий приобретает ключевое значение в мировой экономике. Проведен обзор современных технологических исследований и инновационных проектов для выбора наиболее эффективных процессов извлечения лития из руд перспективных отечественных сподуменовых месторождений. **Ключевые слова:** литиевая руда, сподумен, обогащение, концентрат, гидрометаллургические процессы, карбонат лития.

Kurkov A.V., Anufrieva S.I., Likhnikovich E.G., Rogozhin A.A.
(VIMS)

COMPLEX OF MODERN TECHNOLOGICAL SOLUTIONS FOR SPODUMEN ORE PROCESSING

Russia is one of the nations holding the world's biggest lithium ore reserves. However, there has been no lithium mining activity in Russia during the last two decades despite the fact that lithium is gaining key importance in the global economy. This paper reviews the existing process research and innovative projects and aims to shortlist the most effective lithium concentration

processes for ores of the most promising domestic spodumen deposits. **Keywords:** lithium ore, spodumen, enrichment, concentrate, hydrometallurgical processes, lithium carbonate.

Литий обладает множеством уникальных и важных характеристик. Это наименее плотный и прочный металл; он образует сплавы с одним из самых высоких соотношений прочности к весу. Литий имеет самую низкую температуру плавления среди всех твердых элементов и используется в качестве эффективного теплоносителя. Популярность лития объясняется в первую очередь его уникальным электрохимическим потенциалом и низким коэффициентом теплового расширения. Его используют при производстве стекла и керамики, в нефтехимии, металлургии, медицине и пр. Самым масштабным потребителем лития с конца прошлого века является электроника. В последние годы литий привлек большое внимание также и в качестве важнейшего компонента сверхлегких электронных устройств. Он стал также предпочтительным материалом для электрических аккумуляторов устройств мобильной электроники, транспортных средств, бытовых электростанций, что делает его важным источником для развития экологически чистого мира. Причем рынки электрических батарей и аккумуляторов растут значительно быстрее других сфер применения лития. В перспективе до 2020 г. среднегодовой темп прироста этого сектора будет составлять около 12,6 % в год. Большие планы по производству электромобилей у ведущих автомобильных компаний: Tesla Motors, VW, Toyota, GM, у китайской BYD Auto (одна из пер-

вых в мире по количеству производимых гибридных авто). Ожидается, что только производство электромобилей утроит спрос на литий к 2025 г., если установившаяся тенденция продаж сохранится [8, 9]. В то же время другие крупнейшие технологические компании, такие как Apple, Google, Amazon, Microsoft, Hewlett-Packard, Samsung, Sony ощущают постоянную потребность в литии, который является ключевой составляющей аккумуляторных батарей для мобильных устройств [8, 9].

Быстро справиться с таким ростом спроса производители лития не в состоянии, что автоматически означает экспоненциальный рост цен. Цены уже выросли значительно: только за последние два года цена на карбонат лития (основной полуфабрикат в литиевом производстве) утроилась, а некоторые контракты заключались и по ценам в 5 раз выше.

Как и с любым сырьем по мере роста спроса и соответствующего удорожания в игру вступают новые участники и проявляют себя новые факторы. Ожидается, что потенциальным источником станет вторсырье. По мере того как растет число электромобилей и бытовых электростанций, способных запасать электроэнергию, пропорционально растет и число выводимых из употребления аккумуляторов. Такие аккумуляторы не выбрасывают, а сдают в переработку, в процессе которой извлекается около трех четвертей содержащегося в них лития. Кроме того, специалисты отмечают успехи в эффективности применения лития. Для сохранения одного киловатт-часа сегодня требуется меньше лития, чем еще пять лет назад. Новые разработки в этом направлении ведутся постоянно. Ожидается и резкий рост производства лития в мире. Назревает что-то вроде новой нефтяной или золотой лихорадки в прошлом. Литий имеет все предпосылки стать стратегическим ресурсом XXI в. [8–10].

Во всем мире ресурсы лития оцениваются в более чем 39 млн т [4]. Сегодня литий добывается из рассолов, которые перекачиваются из-под засушливых осадочных бассейнов и из сподуменовых пегматитовых руд. Ведущий производитель лития из рассолов — Чили, из пегматитов — Австралия. Другие потенциальные источники лития включают глины, геотермальные рассолы, воды нефтяных месторождений, цеолит и ядорит [8]. В мире наблюдается резкая активизация геологоразведочных работ, технологических исследований, разработки новых проектов освоения месторождений лития. В то время как в России уже более 20 лет наблюдается полное отсутствие активности в этой области.

По мере развития технологических разработок в мире отношение к сырьевым источникам лития стало меняться. Получение высокочистых соединений лития, в которых нуждаются производители батарей, повышает роль литиевых пегматитов как источника литиевого сырья. Освоение пегматитовых месторождений дает возможность получить достаточно быстрый результат в увеличении производства лития [1]. Россия обладает значительными запасами лития и по их

количеству занимает одно из ведущих мест в мире. Более 70 % балансовых запасов лития связаны с редкометалльными гранитными пегматитами [1, 4]. В современных условиях при переработке сподуменовых руд требуется получение концентратов с содержанием 6 % и выше для того, чтобы эффективно получить из них литиевые соли батарейного класса.

Поэтому для развития технологической базы переработки отечественных перспективных рудных объектов является важным рассмотрение современных технологических решений по совершенствованию процессов извлечения лития прежде всего из сподуменовой сырьевой массы.

Перспективные технологии обогащения сподуменовых руд. В настоящее время создан существенный задел в области переработки сподуменовых руд, в том числе комплексных. В последние годы растет интерес к предварительному обогащению добытого материала до операций тонкого измельчения. Преимущество предварительного обогащения руды дает возможность не только снизить эксплуатационные расходы, но также снизить капитальные затраты, уменьшая объем материала, поступающего в основной цикл обогащения. В некоторых случаях это дает возможность непосредственно на данной стадии получать товарный концентрат. Преимущества в эксплуатационных расходах возникают от снижения массы материала, поступающего на измельчение и основные процессы обогащения, а также уменьшение шламообразования, расхода воды и реагентов. Применительно к сподуменовой руде активно развиваются процессы радиометрической и особенно интенсивно тяжелосредней сепарации (ТСС).

Фотометрическая сепарация. Эффективность этого направления была показана еще в 1980-е годы при сепарации товарных и забалансовых руд Завитинского месторождения [13]. К сожалению, это направление было реализовано лишь на уровне опытно-промышленных работ. Внедрение этого процесса позволит существенно повысить эффективность использования недр при добыче и переработке сподуменовых руд.

В настоящее время завершены испытания сепарации проб руды месторождения Wolfsberg фирмой Dorfner Anzaplan (Германия) на оборудовании фирмы Tomra с использованием системы лазерного сканирования [7]. Данной системе было отдано предпочтение по отношению к оптической, т.к. темные частицы пустой породы были частично покрыты тонкими блестящими слоями слюды. Свет лазера индуцирует рассеяние от кварца и полевого шпата, содержащихся в пегматите (рис. 1).

Испытания проводили на материале крупностью $-70 + 25$ мм (крупная фракция) и $-25 + 8$ мм (мелкая фракция) двух проб массой по 4 т амфиболитовых пегматитов (АП) и слюдисто-сланцевых пегматитов (ССП), и смеси руд с использованием системы двухстороннего лазерного сканирования для крупной фракции, и одностороннего сканирования для мелкой фракции. На всех пробах получены сходные результаты: 99 % MgO было удалено из разных классов круп-

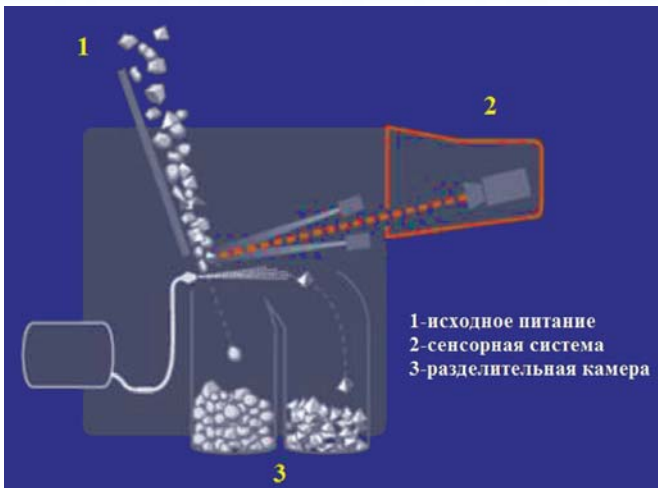


Рис. 1. Упрощенная схема сепаратора [7]

ности, что указывает на эффективное удаление вмещающих пород; извлечение Li_2O составило 90 % из крупной фракции и 87 % из более мелкой фракции с концентрированием лития от 1,0 до 1,3 % Li_2O . Успешное использование этого процесса для удаления разубоживающей пустой породы из добытой руды важно для экономически эффективного ведения горных работ и переработки руд обычно узких пегматитовых жил месторождения Wolfsberg. Этот процесс включен в технологическую схему переработки руд месторождения.

Тяжелосредная сепарация. ТСС широко используется в обогащении угля, алмазов и железа, но лабораторные и пилотные испытания продемонстрировали успешную сепарацию и других минералов, таких как минералы свинца, цинка, меди и лития [11]. К тому же появился весьма удобный инструмент предварительного лабораторного исследования возможности использования этого процесса с помощью разделения в тяжелых жидкостях. В прошлом в практике тяжелосредного фракционирования (ТЖС теста) использовались тяжелые органические жидкости, такие как тетрабромэтан, диодметан и бромформ [11]. Все три раствора известны как токсичные и требуют большой осторожности для работы с ними. По этой причине большинство отраслей за рубежом отказались от них, и перешли на использование новых жидкостей на основе вольфра-

мата. Разработка жидкостей на основе метавольфрамата лития, поливольфрамата натрия и гетерополивольфрамата лития сделала лабораторные испытания более безопасными и легче выполнимыми. Растворы состоят из неорганических соединений, которые легко растворяются в воде. Они нетоксичны, неагрессивны и экологически безопасны.

В последнее время в России налажено производство подобной тяжелой жидкости на основе вольфрамобората натрия ГПС-В по ТУ 2638-007-26279726-2012, пригодной для исследования сподуменовых руд.

Для разделения сподуменовых руд чаще применяются центробежные динамические сепараторы типа циклонов и три-фло-сепараторов.

Многостадийные тяжелосредные сепараторы Кондор оказались эффективными для успешного разделения материалов с близкой плотностью [11] (рис. 2).

В тяжелосредной установке Кондор плотная среда перекачивается от нижнего конца цилиндра (ввод тяжелой суспензии 1 и 2) как показано на рис. 2. Использование гравитационной и центробежной сил, и противодавление спирали направляют среду вдоль стен сепаратора, создают вихрь высокого давления, который переводит плотную среду вверх. Ввод среды и коллектор тяжелой фракции размещены энволентно, чтобы уменьшить турбулентность. Контролируя давление и плотность тяжелой среды, точка отсечки на установке Кондор может корректироваться непрерывно.

В *Met-Solve Laboratories (Канада)* были проведены исследования по тяжелосредному обогащению на пробе сподуменовой руды, представленной Nemaska Lith-

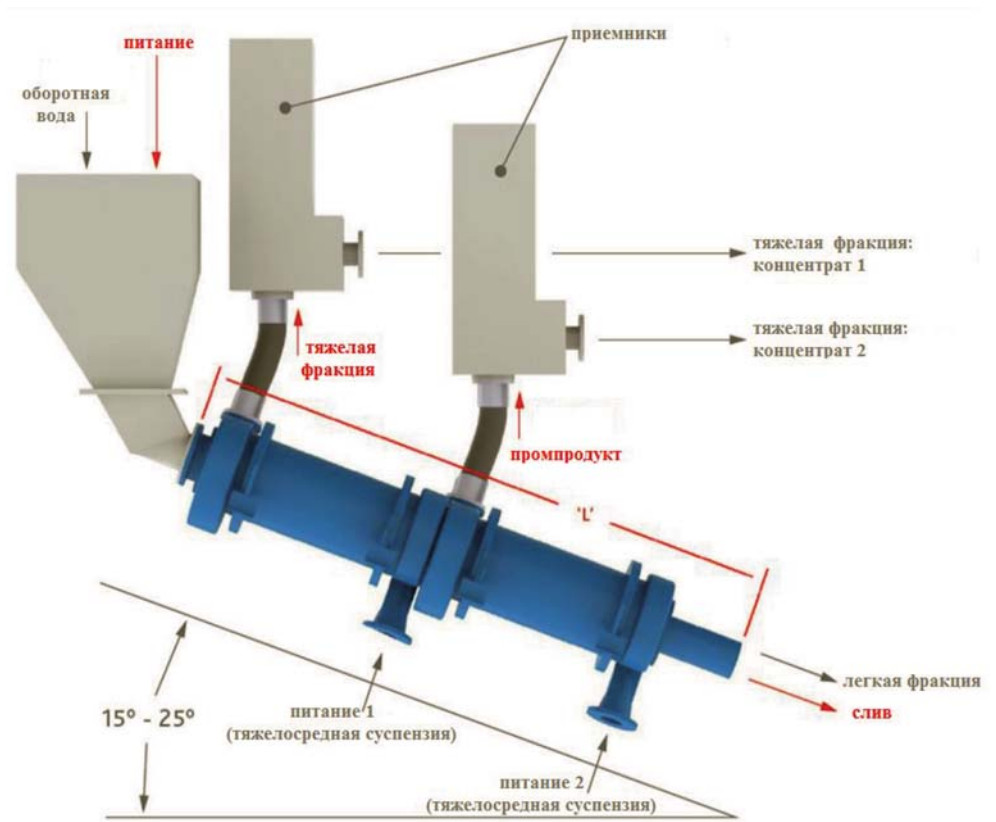


Рис. 2. Двухстадийный тяжелосредный сепаратор Condor [11]

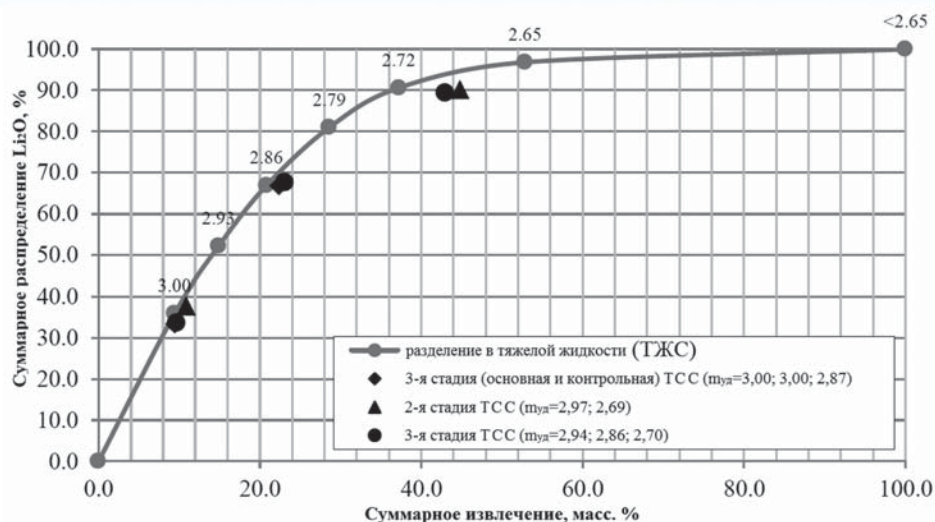


Рис. 3. Распределение лития в ТСС и процессе разделения в тяжелой жидкости (ТЖС) на пробах ком. Nemaska [11]

ium Inc. Крупность исходного материала $-9,5+0,5$ мм. Пилотные испытания проведены на двухстадийном сепараторе Sepro Condor. На первой стадии разделение проводили по плотности 2,97 с последующим разделением легкой фракции первой стадии по плотности 2,69 г/см³ [11]. Из полученных результатов следует, что 90 % оксида лития было извлечено в 44,8 % материала со средним содержанием тяжелой фракции 3,4 % Li₂O (объединенные тяжелые фракции 1 и 2 стадии). Цель заключалась в том, чтобы получить 5,8 % Li₂O в первой тяжелой фракции. В легкую фракцию было извлечено только 10 % Li₂O при выходе 55,2 % с относительно низким содержанием Li₂O — 0,3 %. Содержание Li₂O в первой тяжелой фракции (5,8 %) далее может быть легко повышено до 6,1 % Li₂O магнитной сепарацией с получением высококачественного концентрата [11].

На рис. 3 приведена зависимость суммарного извлечения в продукты тяжелосредней сепарации и продукты разделения в тяжелой жидкости от их суммарного выхода.

Результаты разделения в тяжелой жидкости являются, по сути, предельно достижимыми в процессе тяжелосредней сепарации. При этом наблюдается очень маленькая разница между результатами тяжелосредней сепарации и разделением в тяжелых жидкостях (на уровне 2–3 %). Эти данные также дают возможность проанализировать перспективную технологическую схему: более 50 % материала можно вывести в хвосты, более трети практически сразу выводится в готовую высококачественную продукцию и только треть существенно обогащенного материала будет поступать на измельчение и флотацию. Таким образом, преимущества использования тяжелосредней сепарации бесспорны.

Использование техники электродинамической фрагментации. Сам метод был первоначально разработан еще в 1950-е годы в Томском университете. Дальнейшее развитие и патентование проходило в исследовательском центре Карлсруэ (FZK), Германия. Этот

процесс использует запатентованные импульсные силовые разряды высокого напряжения для фрагментации. Помимо высокой селективности раскрытия минералов этот процесс не требует механического контакта с образцом, что исключает его дополнительное загрязнение. Данный процесс является уникальным инструментом для разделения гетерогенных твердых материалов по границам зерен с сохранением формы и размеров слагающих их фаз. Процесс основан на способности сверхкоротких импульсов (<500 нсек) избирательно разрушить под водой твердые материалы на фрагменты. При

этом разряд распространяется вдоль границ в твердом материале. Электрический пробой создает давление ($p = 1$ ГПа), которое разрушает композитный материал на его составные части.

Параметры процесса: напряжение: 70 — 200–500 кВ; импульсная энергия: 10–100 Дж/см; мощность: 100 МВт — 1,5 ГВт; время разряда: 150–400 нсек; сила тока: 10–20 кА.

Схема установки по данным А.Ю. Юшкова [5] представлена на рис. 4.

Компания SELFRAG — ведущий мировой поставщик высоковольтного импульсного оборудования для селективного фрагментирования материалов (технология также известна в литературе как «Электроимпульсная дезинтеграция», ЭИД). Это оборудование успешно применяется в геологии, горнодобывающей промышленности, для переработки отходов, при производстве материалов для солнечной энергетики, а также для многопрофильных научно-исследовательских работ.

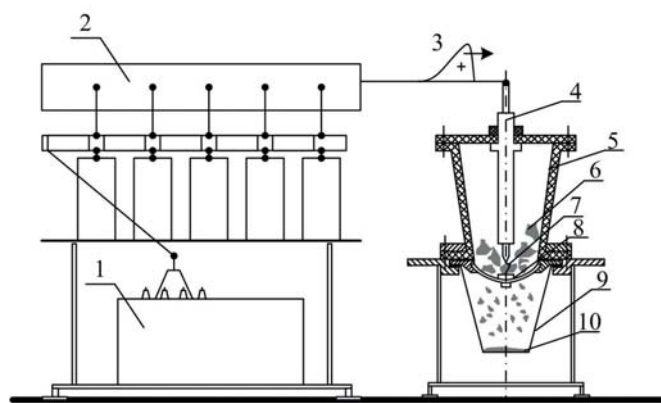


Рис. 4. Схема высоковольтной установки: 1 — зарядное устройство; 2 — генератор импульсных напряжений; 3 — импульс напряжения; 4 — высоковольтный электрод; 5 — разрядная камера; 6 — горная порода; 7 — канал разряда; 8 — электрод-классификатор; 9 — сборник; 10 — готовый продукт



Рис. 5. Продукт электродинамической фрагментации литиевого пегматита (данные ANZAPLAN [6]): а — полированная часть литиевого пегматита; б — разделенные пегматитовые минералы

Исследования, проведенные компанией Dorfner Analysenzentrum und Anlagenplanungsgesellschaft mbH на пегматитовых рудах, показали возможность использования фотометрической сепарации в сочетании с селективной электродинамической фрагментацией [6]. Исследования проводились на пробе литиевых пегматитов из Финляндии. Электродинамическая фрагментация обеспечивала селективное высвобождение сподумена с небольшим количеством мелких частиц. Микроскопический анализ свидетельствует о весьма высокой степени раскрытия (рис. 5.).

Большинство минералов пробы были селективно раскрыты до размеров их кристаллов. Во фракции 2,5–5,0 мм около 80 % частиц по массе состоят из свободных минеральных фаз, например, кварца, полевого шпата или сподумена. Дальнейшая оптическая сепарация позволила получить литиевый концентрат, направляемый на дальнейшую гидрометаллургическую переработку, исключив дальнейшее обогащение [11].

Планируется создание промышленной установки по переработке литиевых руд с производительностью 200 т/ч.

Особенности данного процесса по мере его освоения имеют большой потенциал для повышения эффективности всех процессов обогащения: предварительных (сепарация, тяжелосредное обогащение) и процессов глубокого обогащения (гравитационного, магнитного, флотации).

Флотация. Традиционный процесс извлечения лития — флотация — не претерпел коренных изменений: в качестве основного собирателя используются композиции на основе жирных кислот, применялись такие процессы, как оттирка питания флотации с последующей магнитной

сепарацией, его глубокое обесшламливание с тремя стадиями гидроциклонирования, обработка реагентами в плотной пульпе.

Новые инновационные проекты переработки сподуменовых руд [10]. Все эти обогатительные фабрики либо прошли реконструкцию, либо проектируются с использованием тяжелосредной сепарации с получением значительной части готового сподуменового концентрата в виде концентрата тяжелосредной сепарации. Эти предприятия имеют, как правило, производительность от 1 до 2 млн т с выпуском высококачественного сподуменового концентрата от 100 до 200 тыс. т в год и более.

Greenbushes — это крупнейшее действующее предприятие, которое прошло модернизацию в 2012 г. В настоящее время здесь две обогатительные фабрики, одна производит концентрат технического сорта, другая — химического. Технологическая схема включает гравитационное обогащение, обогащение в тяжелых средах, флотацию и процессы магнитного обогащения [10].

Pilgangoora (Li) — технология переработки включает четыре стадии дробления до крупности -3,35 мм, удаление слюды в Reflux classifier, три стадии тяжелосредной сепарации класса крупности +0,5 мм, доизмельчение класса крупности -0,5 мм, объединенного с

Новые проекты по переработке сподуменовых руд

Месторождение	Компания владелец	Содержание Li ₂ O в руде, %	Содержание Li ₂ O в концентрате, %	Состояние
Greenbushes (Австралия)	Talison Lithium (Greenbushes Lithium Operations)	3–4,5	5–7,5	Действующее – расширяет производство
Pilgangoora (Li) (Австралия)	Altura Mining Ltd	1,02–1,05	6,5	Проектируемое
Pilgangoora (Li, Ta) (Австралия)	Pilbara Minerals (PLS.AX)	1,21	6 Li ₂ O — 6,5	Проектируемое
Mount Cattlin (Австралия)	Galaxy Resources	1–1,1	6,0	Производство восстановлено 31.03.2016 г.
Mount Marion (Австралия) (6 месторождений)	Reed Industrial Minerals	1,35	6,0	Действующее
Whabouchi (Квебек, Канада)	Nemaska Lithium Inc	1,51–1,60	6,4	Проектируемое
Wolfsberg (Австрия)	European Lithium Limited	~1,22	5,3 — концентрат ТЖС	Ведутся исследования для поэтапного ввода в эксплуатацию. Возможно начало строительства в 2019 г.

промпродуктами тяжелосредней сепарации в отдельном цикле до 80 % –106 мкм с последующим циклом флотации. Концентрат тяжелосредней сепарации является готовым грубозернистым концентратом, а флотационный — мелкозернистым. Технология опробирована компанией METS в 2012 и 2015 гг. Проектирование ведет компания DRA Global [10].

Pilgangoora (Li, Ta) — ведущий мировой проект в этой области. Производительность фабрики 2 млн т с производством 320 000 т сподуменового концентрата химического и технического сорта. Начало ввода намечено уже в 2017–2018 гг. [10].

Mount Cattlin mine — схема фабрики после реконструкции включает четыре стадии дробления до крупности — 6 мм, накопительный бункер дробленой руды, удаления хлопьев слюды на Reflux классификаторе, разделение материала по классу крупности –0,5 мм, раздельное обогащение материала крупностью +0,5 и –0,5 мм двухстадийной сепарацией на тяжелосредних циклонах с механической оттиркой промежуточной тяжелой фракции. Тяжелая фракция второй стадии отгружается как готовый товарный продукт. Схема также предусматривает получение танталитового концентрата с применением винтовых сепараторов и концентратных столов из класса крупности –0,5 мм [10].

Mount Marion — в феврале 2017 г. началось производство литиевого концентрата, который перерабатывается в карбонат лития в основном используемый для производства батарей для гибридных автомобилей. Mineral Resources построила модульную обогащительную фабрику производительностью 17 000 т в месяц сподуменового концентрата с содержанием более 6,5 % Li_2O . Ожидается производство 200 000 т в год 6 % Li_2O сподуменового концентрата химического сорта; может быть также получено 60 000 т в год мусковитового концентрата и 30 т в год танталитового концентрата. Извлечение лития в процессе пилотных испытаний от 75 до 83 % [10].

Whabouchi — завершено ТЭО Whabouchi lithium mining project, которое включает объединенный открытый карьер, подземную шахту и обогащительную фабрику in the Eeyou Istchee James Bay Region of Quebec, Canada, рядом с the Cree community of Nemaska. Гидрометаллургический завод сооружается в Shawinigan, используя существующие здания. Цель проекта заключается в том, чтобы стать ведущим поставщиком гидроксида лития и карбоната лития для формирующегося рынка батарей лития [10].

На модульной тяжелосредней установке в Whabouchi получено 1100 т сподуменового концентрата со средним содержанием 6,2 % Li_2O из 10 000 т руды с содержанием 1,75 % Li_2O для реализации первой фазы гидрометаллургического завода в Shawinigan с целью получения из него образцов гидроксида лития для его оценки потребителями.

На пробе 600 т более мелкого материала, которая не подходит для тяжелосредней сепарации, со средним содержанием 1,32 % Li_2O проводятся флотационные испытания фирмой SGS Lakefield.

Wolfsberg — технология предполагает включение лазерной сортировки для удаления разубоживающей породы, тяжелосреднюю сепарацию, флотацию и магнитную сепарацию. Предполагается поэтапный ввод предприятия в производство с получением на первой стадии готового сподуменового концентрата в виде концентрата тяжелосредней сепарации. Строительство может начаться в начале 2019 г., производство — к концу 2020 г. Проект имеет потенциал стать крупным производителем лития в Европе [10].

Достаточно полное представление о современной обогащительной фабрике дает схема цепи аппаратов обогащения руд литий-танталового *месторождения Pilgangoora (Австралия)*, представленная на рис. 6. Схема включает: трехстадийное дробление, трехстадийную тяжелосреднюю сепарацию с выводом крупнозернистых отвальных хвостов и получением сподуменового концентрата химического сорта с содержанием 6 % Li_2O , доизмельчение отсева и промпродукта тяжелосредней сепарации, извлечение из него танталового концентрата с содержанием 4–5 % Ta_2O_5 , удаление слюды, сподуменовую флотацию с выводом тонкозернистых хвостов и сподуменового концентрата, доочистку концентрата методами магнитной сепарации с получением сподуменового концентрата химического сорта с содержанием 6,5 % Li_2O .

Гидрометаллургические технологии. Для переработки литиевых руд и концентратов традиционно используются четыре способа: сульфатный, известковый, хлоридный обжиг и серноокислотный [2].

Сульфатный способ, основанный на спекании литиевых руд и концентратов с сульфатом калия при температуре 1050–1150 °С и последующим водном выщелачивании спека, обеспечивает практически полный переход сульфата лития в раствор, однако сопряжен со значительным расходом (до 150 % по отношению к исходному) дорогостоящего сульфата калия. Способ осуществлялся в промышленном масштабе при переработке литиевых слюд: лепидолита и цинвальдита.

В основу *известкового способа* переработки литиевых руд и концентратов положено спекание с известью с последующим разложением спека водой. Образующийся при выщелачивании спека гидроксид лития кристаллизуется из раствора после многостадийного упаривания. К преимуществам известкового способа относится возможность прямого получения гидроксида лития. Вместе с тем, способ имеет серьезные недостатки. Он применим в большей степени 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. Другой недостаток — необходимость выпаривания больших объемов растворов. До 1991 г. по известковой технологии перерабатывался сподуменовый концентрат в *Кингс-Маунтин*, штат Северная Каролина. С 1994 г. завод переориентирован на получение карбоната лития из рассолов.

Одним из способов переработки литийсодержащих руд и концентратов является *хлорирующий обжиг*, который был использован для переработки лепидолит и сподуменсодержащих концентратов. Обожженный при температуре 800 °С материал (лепидолит + NH_4Cl + CaCO_3) выщелачивали водой, из раствора при последующем упаривании кристаллизуется смесь хлоридов лития и кальция, которая может быть использована для электролиза или получения гидроксида лития методом каустификации. В промышленном масштабе способ был освоен в США для извлечения лития из сподуменного концентрата.

Разложение серной кислотой (*сернокислотный способ*) используют для литиевых концентратов всех типов: сподуменных, лепидолитовых и амблигонитовых. Сернокислотный способ обеспечивает извлечение 80 % лития и превосходит все другие технологические процессы. В результате разложения концентрата концентрированной серной кислотой при 200–250 °С и последующего выщелачивания продукта водой получают растворы, содержащие сульфат лития, из которых осаждают карбонат лития. Для эффективного разложения сподумена серной кислотой необходима предварительная термическая обработка (декрипитация) при 1100 °С с получением β-модификации сподумена.

Обжиг является энергоемким процессом, поэтому экономически целесообразно перерабатывать высоко-

качественные сподуменные концентраты с содержанием оксида лития не менее 5 %. В современных условиях идет поиск процессов с применением более низких температурных режимов вскрытия концентратов по сравнению с традиционными процессами обжига и получения конечной продукции батарейного сорта.

Перспективные технологии. Австралийская компания **Lithium Australia** приобрела право на использование запатентованной технологии компании **Lepidico — L-Max** для переработки лепидолитовых, циннвальдитовых и амблигонитовых слюд, исключая предварительный обжиг при переработке слюд с получением карбоната лития батарейного сорта. *Lithium Australia* развивает эту технологию, адаптировав ее к сподуменным и другим минеральным источникам литиевого сырья силикатного состава: слюдам, ядариту, а также гекторитовым глинам. По гидрометаллургической технологии, названной процессом *Sileach*, тонкоизмельченный флюорит (CaF_2) смешивают со слюдой и выщелачивают в серной кислоте при температуре 95–115 °С в течение 4 часов при атмосферном давлении [14]. Процесс предусматривает регенерацию серной кислоты. В лабораторных тестах *Sileach* при проведении процесса в течение 4 часов извлечение лития из альфа-сподумена достигало 92 %. Однако эти данные носили рекламный характер; последующих публикаций на эту тему не было, несмотря на сенсационность такого решения.

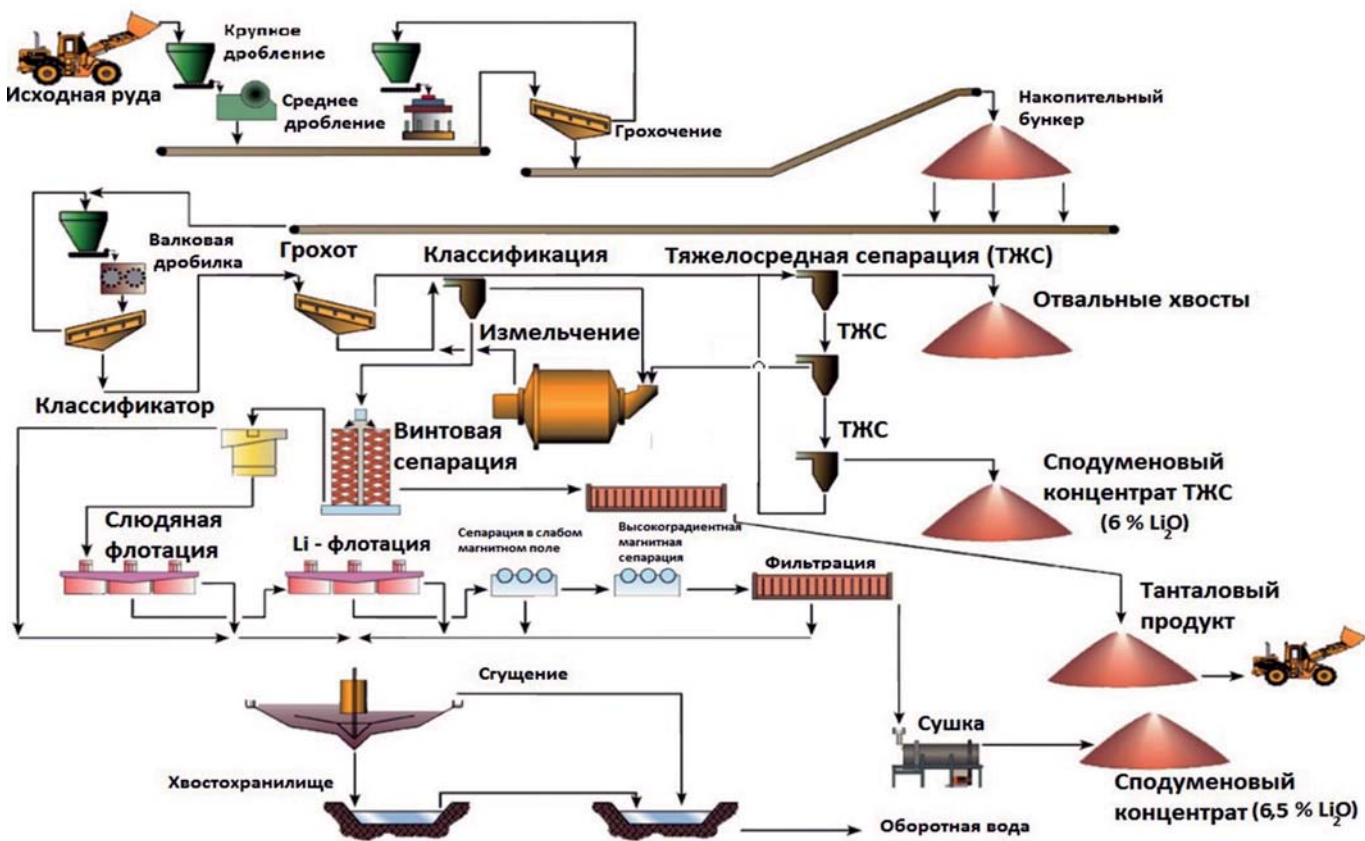


Рис. 6. Схема цепи аппаратов проектируемой обогатительной фабрики литий-танталового месторождения Pilgangoora (Австралия)

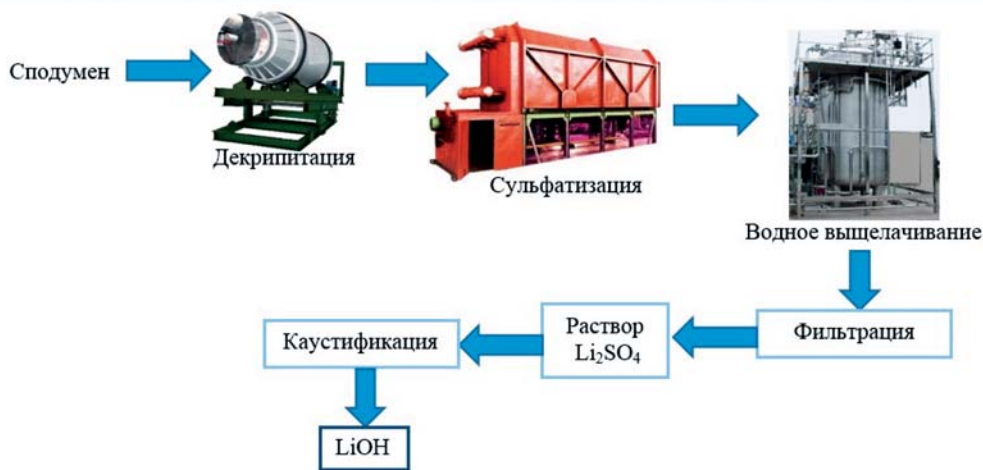


Рис. 7. Технологическая схема прямого производства LiOH (компания HATCH)

Канадской инжиниринговой компанией **HATCH** предложен способ прямого производства гидроксида лития из сподумена, исключая энергоемкую стадию карбонизации. Данный способ более рентабельный по сравнению с традиционными способами переработки сподуменовых концентратов [12].

Канадская компания **Nemaska Lithium Inc.** на руднике Whabouchi в провинции Квебек, использующая сернокислотный способ для переработки сподуменовых концентратов, содержащих 6 % Li_2O , разработала технологию получения гидроксида и карбоната лития с использованием мембранного электролиза, предусматривающего трехступенчатую очистку раствора сульфата лития от примесей с помощью ионообменной мембраны и последующего электролиза раствора с получением либо гидроксида лития, либо карбоната лития карбонизацией раствора диоксидом углерода.

В 2012 г. **Nemaska** завершила ТЭО для рудника, обогащательной фабрики и гидрометаллургического завода [14]. **Nemaska** планирует испытать свою технологию мембранного электролиза на заводе Shawinigan Hydromet, который первоначально будет производить свыше 400 т в год гидроксида лития батарейного сорта. Компания **Nemaska** надеется, что по себестоимости производства лития она станет одним из самых дешевых производителей в мире.

В настоящее время канадская компания **Stria Lithium Inc.**, специализирующаяся на разработке технологии для проекта Pontax, для переработки сподуменного концентрата с содержанием 6,3 % Li_2O предлагает использовать процесс повторяющегося хлорирования, который обеспечивает более низкие издержки производства и продукцию, по качеству и стоимости отвечающую требованиям производителей батарей. Запатентованный процесс хлорирования осуществляется в течение нескольких часов в замкнутой системе. Конечной продукцией является металлический литий высокой чистоты или другие высокосортные соединения лития. Для проверки результатов Stria намерена после разработки ТЭО построить пилотный завод в г. Кингстон, провинция Онтарио [15].

Для удешевления процесса извлечения лития за счет комплексного использования сырья предложен способ извлечения лития из берилл-сподуменного концентрата, включающий приготовление шихты из сырья и флюса в виде карбоната натрия, плавление шихты из расчета получения массового соотношения в ней $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$, равного $2,0\div 2,3$, водную грануляцию плава, измельчение гранул, их распульковку, обработку серной кислотой и водное выщелачивание с извлечением лития в раствор в

виде сульфата лития с дополнительным извлечением бериллия в виде сульфата бериллия [3].

Заключение

Из литиевых месторождений сподуменовых пегматитов России лучшие характеристики по запасам и содержанию Li_2O имеют Колмозерское месторождение (содержание Li_2O — 1,34 %, доля запасов 23,8 %) и Полмостундровское (содержание Li_2O — 1,25 %, доля запасов 9,9 %) в Мурманской области. Основными ценными компонентами пегматитовых жил месторождений являются литий, связанный со сподуменом; бериллий, содержащийся в мелкокристаллическом берилле; тантал и ниобий, заключенные в минералах группы танталит-колумбита. Также они являются источником ценного керамического полевошпатового сырья. Минеральный состав сподуменовых жил этих месторождений характеризуется относительной простотой. В число основных минералов входят всего четыре: кварц — 30–50 %, альбит 10–70 %, сподумен 2–50 %, микроклин до 20 %. Все прочие минералы присутствуют в небольших количествах (1–5 % и ниже). Химический состав сподуменов Колмозерского и Полмостундровского месторождений достаточно близок. Содержание оксида лития составляет 7,18–6,97 %, что существенно выше содержания в сподумене Завитинского месторождения (5,92 %). В пегматите обычно выдерживается близкий средний размер кристаллов сподумена — более нескольких миллиметров. Оценка сподуменовых месторождений Кольского п-ова проведена еще в 1950–1960 гг. Институтом «Механобр» была разработана гравитационно-флотационная схема с получением гравитационного танталит-колумбитового концентрата, содержащего 8–9 % Ta_2O_5 с извлечением ~28 % и 30 % Nb_2O_5 с извлечением 59 %, и флотационного сподуменного концентрата, содержащего 5 % оксида лития при извлечении 90 %.

Тогда же проведенные технико-экономические расчеты ВИМСа показали перспективность первоочередного освоения месторождений Колмозерское и Полмостундровское. Применение современных методов переработки, включающих методы предварительного

обогащения, таких как радиометрическая сепарация, тяжелосреднее обогащение, получение высокосортного сподуменового концентрата и его переработка с применением современных методов гидрометаллургии и получения конечной продукции батарейного качества с помощью мембранного электролиза позволит существенно повысить экономическую эффективность переработки руд данных месторождений.

Мировая стратегия создания новых литиевых рудных проектов основана на больших запасах высококачественной руды, получении высококачественных сподуменовых концентратов и их переработке с получением конечной литиевой продукции батарейного класса. Всем этим критериям отвечают сподуменные месторождения Кольского п-ова, по всем параметрам не уступающие зарубежным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быховский, Л.З. Минерально-сырьевая база редких металлов Северо-Запада России — основа создания центра редкометаллической промышленности страны / Л.З. Быховский, В.С. Пикалова // Разведка и охрана недр. — 2015. — № 1. — С. 3–7.
2. Литий России: Минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность: Матер. Всероссийского научно-практического совещания с международным участием. Новосибирск, 24–26 мая 2011 г. — Новосибирск: СО РАН, 2011. — 202 с.
3. Пат. 2356961 РФ. Способ извлечения лития из минерального сырья / В.И. Зеленин, В.И. Самойлов, Н.А. Куленова. Заявл. 05.02.2008; Опубл. 27.05.2009.
4. Толкушина, Е.А. Минерально-сырьевая база лития: проблемы развития и использования / Е.А. Толкушина, М.В. Торикова, М.Ф. Комин // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. — 2012. — № 2. — С. 2–9.
5. Юшков, А.Ю. Электроимпульсное разрушение горных пород / А.Ю. Юшков // Современные научные исследования и инновации. — 2015. — № 4. — Ч. 2. <http://web.snauka.ru/issues/2015/04/52486> (11.01.2018).
6. Alternative Lithium Minerals Processing Concepts <http://www.anzapl.com/strategic-minerals-metals/lithium/alternative-lithium-minerals-processing-concepts/> (11.01.2018)
7. ASX release. Wolfsberg lithium project closer to fast track production, 2017. http://europeanlithium.com/wp-content/uploads/2017/01/049-Metallurgical—Optimisation_FINAL090217.pdf (11.01.2018).
8. Bradley, D.C., Stillings L.L., Jaskula, B.W., Munk, L.A., McCauley, A.D., 2017. Lithium, in Schulz, K. J., DeYoung, Jr., J.H., Seal II, R. R., Bradley D.C. (Eds), Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply, Professional Paper 1802, USGS. — 1.
9. Deutsche Bank Markets Research, Lithium 101, 2016. FITT Research. — 2.
10. Golden Dragon Capital. Lithium Industry Analysis, 2016. <http://www.goldendragoncapital.com/wp-content/uploads/2016/07/Lithium-Industry-Analysis-2016.pdf> (07.03.2017).
11. Grewal, I., 2016. Recent developments in preconcentration using dense media separation / I. Grewal, M. Lundt, D. Wong, W. Tse / <https://www.911metallurgist.com/blog/wp-content/uploads/2016/05/Dense-Media-Separation.pdf> (07.03.2017).
12. Hatch: www.hatch.com (12.04.2017).
13. Kukov, A., 2013. Processing practice of low-grade complex spodumene ores, in Proceedings of XV Balkan Mineral Processing Congress / A. Kukov, A. Egorov / Publishing House «St. Ivan Rilski», Sofia, Bulgaria, P. 640–644.
14. Lithium Australia's disruption leading to lithium eruption. 12.06.2015: http://www.resourcesroadhouse.com.au/_blog/Resources_Roadhouse/post/cobre-montana-disruption-leading-to-lithium-eruption (07.03.2017).
15. Macquarie Global Lithium Report310516e245188.pdf. This is a document from the site newagemetals.com.

© Коллектив авторов, 2018

Курков Александр Васильевич // kurkov@vims-geo.ru
 Ануфриева Светлана Ивановна // anufrieva.05@mail.ru
 Лихникевич Елена Германовна // likhnikievich@mail.ru
 Рогожин Александр Алексеевич // rogojin@df.ru

Лихникевич Е.Г., Ожогина Е.Г., Якушина О.А.,
 Фатов А.С. (ФГБУ «ВИМС»)

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА КАРБОНАТНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРИ ИХ ПЕРЕРАБОТКЕ КАЛЬЦИЙ-ХЛОРИДНЫМ СПОСОБОМ

*Руды отечественного марганцевого сырья характеризуются невысоким качеством, в них присутствуют сера и фосфор, осложняющие получение марганцевых концентратов высокого качества, что требует разработки современных инновационных технологий их переработки. Комплексом минералого-аналитических методов изучены минеральный и химический составы карбонатных руд Тынтинского, Порожинского и Усинского месторождений. Проведены исследования по использованию автоклавного кальций-хлоридного способа для извлечения марганца из этих руд и показана принципиальная возможность применения данной технологии для их переработки. **Ключевые слова:** карбонатные марганцевые руды, химический состав, минеральный состав, морфоструктурные характеристики, качество руд, переработка, кальций-хлоридный способ, автоклавное выщелачивание.*

Likhnikievich E.G., Ozhogina E.G., Yakushina O.A., Fatov A.S. (VIMS)

MINERAL COMPOSITION INFLUENCE ON THE PRODUCTS PARAMETERS AT CARBONATE MANGANESE ORES PROCESSING BY CALCIUM-CHLORIDE LEACHING

*The Mn-bearing domestic ores as a source for manganese raw materials are characterized by low quality, presence of relatively high content of sulfur and phosphorus resulting in manufacturing complexity of high quality manganese concentrates production, which requires the development of modern innovative processing technologies for their processing. A complex of mineralogical and analytical methods has been used to study mineral and chemical compositions of the carbonate Mn-bearing ores of the Tyniinskoye, Porozhinskoe and Usinskoe deposits. Laboratory research has been carried out on testing the use of an autoclave calcium-chloride leaching for manganese extraction from these ores that confirmed the working capacity of the proposed technology. **Keywords:** carbonate Mn-bearing ores, chemical composition, mineral composition, morphostructural characteristics, ore quality, processing, calcium-chloride method, autoclave leaching.*

Минерально-сырьевая база марганца России представлена в основном карбонатными рудами, балансовые запасы которых составляют 90,84 %. Несмотря на значительные запасы, карбонатные руды характеризуются невысоким качеством [2–3, 6]. Средние содержания марганца в отечественных рудах на 20 % ниже, чем в зарубежных странах, в том числе странах СНГ. Кроме того, руды отличаются сложным текстурно-структур-