

eluent increase more than 0.5 sp.vol/h effects negatively, but also was insignificant.

**Keywords:** desorption, ammonia, rhenium, sulphate-ions, anionite

Поступила 02. 07. 2013.

УДК 669.884(574)

Комплексное использование  
минерального сырья. № 3. 2013.

В.И. САМОЙЛОВ<sup>1</sup>, Ж.С. ОНАЛБАЕВА<sup>1\*</sup>, Н.А. КУЛЕНОВА<sup>1</sup>, В.И. ЗЕЛЕНИН<sup>2</sup>,  
Н.А. БАЙГАЗОВА<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,  
Усть-Каменогорск, \*zhanara-05@mail.ru

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

## КИНЕТИКА СЕРНОКИСЛОТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ЛЕПИДОЛИТА, АКТИВИРОВАННОГО ПЛАВКОЙ С КАРБОНАТОМ НАТРИЯ

Исследована кинетика сернокислотного извлечения лития из лепидолита, активированного плавкой с карбонатом натрия. При сернокислотном вскрытии минерала лепидолита не обеспечивается достаточно полного извлечения лития в водорастворимый сульфат. Один из способов повышения реакционной способности лепидолита предусматривает плавку его концентрата с кальцинированной содой. Концентрат перерабатывают по технологии, включающей плавку концентрата с содой, грануляцию плава водой, измельчение гранулированного плава, сульфатизацию измельченного плава серной кислотой и водное выщелачивание сульфатизированного плава, что обеспечивает перевод лития в водорастворимый сульфат лития, который в дальнейшем используется для производства товарного карбоната лития. В данной статье определено значение кажущейся энергии активации взаимодействия плава-гранулята с серной кислотой (11,4 кДж/моль). На основании найденного значения  $E_{\text{каж.}}$  можно предположить, что взаимодействие плава-гранулята с кислотой лимитируется скоростью диффузии молекул кислоты к реакционной поверхности через слой образующихся продуктов реакции.

**Ключевые слова:** лепидолит, карбонат натрия, сульфатизация, кажущаяся энергия активации, извлечение лития

**Введение.** Известно, что сернокислотное вскрытие минерала лепидолита  $[\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{F},\text{OH})_2]$  не обеспечивает достаточно полного извлечения лития в водорастворимый сульфат. В этой связи на сегодняшний день является актуальным поиск методов переработки лепидолита, обеспечивающих повышение извлечения лития до уровня, требуемого в гидрометаллургических литиевых производствах. В частности, в гидрометаллургии лития предложено применять различные способы активирующей подготовки лепидолитового концентрата к сернокислотному вскрытию. Один из таких способов [1, 2] предусматривает плавку лепидолитового концентрата с кальцинированной содой. При плавке часть кремния, присутствующего в лепидолите, связывается в  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , что обеспечивает разрушение кристаллов минерала. Охлаждая плав холодной водой, получают плав-гранулят, который после измельчения глубоко и быстро вскрывается серной кислотой при  $\sim 100^\circ\text{C}$  с об-

разованием водорастворимых сульфатов лития, калия, алюминия и малорастворимого гидратированного кремнезёма. Выщелачиванием вскрытого гранулята и последующим отделением осадка гидратированного кремнезёма получают раствор сульфатов лития других металлов. Из сульфатного раствора после его очистки от примесей и упаривания осаждают товарный  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [1-9].

Кинетика сернокислотного вскрытия гранулята до настоящего времени оставалась не изученной. Целью данной работы является определение лимитирующей стадии процесса сернокислотного вскрытия плава-гранулята. Для достижения поставленной цели решены задачи, направленные на определение кинетических зависимостей, полноты вскрытия плава-гранулята в зависимости от температуры и продолжительности процесса вскрытия.

**Экспериментальная часть.** Для исследований наработано необходимое количество гранулята. В поставленной серии опытов навес

ки рудоразборного лепидолитового концентрата шихтовали с 7%-й (масс.) добавкой кальцинированной соды марки Б (ГОСТ 5100-85). Полученную шихту плавляли в графитовом тигле шахтной лабораторной печи ШП-1 при 1350°C в течение 30 мин, плав сливали в воду с температурой ~15°C, гранулируя плав (Т:Ж грануляции ~1:15). Гранулированный плав высушивали. Полученные в опытах сухие гранулированные плавы объединяли. Объединенный гранулят измельчали до крупности -160 мкм и анализировали на содержание оксида лития спектральным методом на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP-MS 7500cx американской фирмы «Agilenttechnologies». Полученный гранулят содержал 3,6% оксида лития.

В дальнейших опытах навески гранулята массой 20 г смешивали с водой (расход воды – 0,8 мл/г гранулята), в полученную водно-гранулятную пульпу, помещенную в фарфоровую чашку, вливали 93% серную кислоту (ГОСТ 2184-77) (расход кислоты – 0,6 мл/г гранулята). Образовавшуюся реакционную массу перемешивали шпателем в течение пятнадцати секунд при заданной температуре. Весь объем кислоты (нагретой до требуемой температуры) вливали в приготовленную водно-гранулятную пульпу за один прием в течение ~1с, после чего начинали отсчет времени сульфатизации. Затем сульфатизированный гранулят выщелачивали водой при Т:Ж=1:5 по исходному грануляту при 90°C в течение 30 мин. Пульпу выщелачивания отфильтровывали,

остаток от выщелачивания (кек) подвергали двукратной фильтр-репульпационной отмывке от сульфата лития. Для каждой из отмывок соблюдали параметры: Т:Ж = 1:7 к исходному грануляту, температура 70°C, продолжительность процесса 15 мин. Отмытый кек высушивали до постоянного веса и анализировали на содержание оксида лития спектральным методом.

Результаты экспериментов показали, что требуемая в гидрометаллургии степень извлечения лития в раствор 93÷99%, (таблица 1) достигается за 15 секунд сульфатизации гранулята при 90 ÷110°C. При указанном технологическом режиме вскрытия гранулята одновременное извлечение алюминия, калия и натрия из гранулята в раствор оценивается ~98%. Кек от выщелачивания сульфатизированного гранулята содержит ~98,5 % масс. кремнезёма, что позволяет использовать остаток в производстве жидкого стекла.

На следующем этапе исследований изучали кинетические зависимости и определяли величину кажущейся энергии активации взаимодействия гранулята с серной кислотой с использованием методики, изложенной в работе [10]. С этой целью определяли степень извлечения лития из гранулята в водорастворимый сульфат при различных продолжительностях сульфатизации ( $\tau$ ) и температурах (Т). Полученные данные приведены в таблице 2 и с использованием табличного процессора Excel графически представлены на рисунке 1.

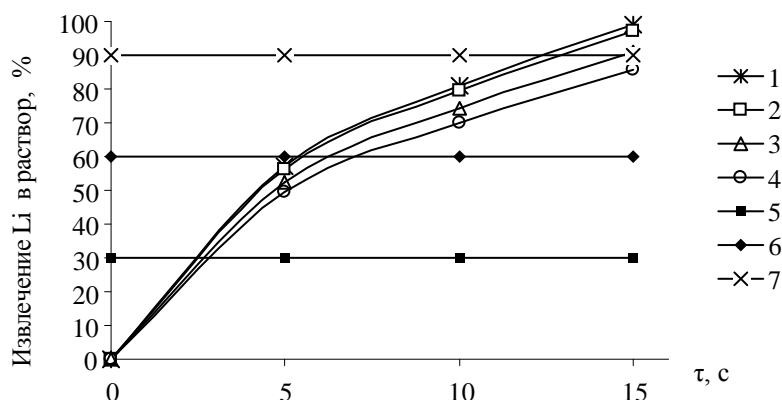
Таблица 1 – Зависимость извлечения лития в раствор от температуры сульфатизации плава-гранулята

Температура, °C	Остаток от выщелачивания		Извлечение Li в раствор, %
	масса, г	содержание Li <sub>2</sub> O, % масс.	
110	14,0	0,05	99,0
100	14,4	0,14	97,2
90	14,8	0,34	93,0
80	15,0	0,59	87,7

Таблица 2 – Зависимость извлечения лития в раствор от продолжительности и температуры сульфатизации гранулята

τ, с	Кек		Извлечение Li в раствор, %
	масса, г	содержание Li <sub>2</sub> O, % масс.	
Температура сульфатизации 110°С			
5	14,3	2,06	59,0
10	14,1	1,02	80,1
15	14,0	0,05	99,0
Температура сульфатизации 100°С			
5	14,7	2,05	58,2

10	14,5	1,04	79,0
15	14,4	0,14	97,2
Температура сульфатизации 90°C			
5	15,0	2,29	52,2
10	15,0	1,39	71,0
15	14,8	0,34	93,0
Температура сульфатизации 80°C			
5	15,5	2,31	50,2
10	15,2	1,65	65,2
15	15,0	0,59	87,7



Ряды: 1 – 110°C, 2 – 100°C, 3 – 90°C, 4 – 80°C, 5, 6 и 7 – вспомогательные прямые, соответствующие извлечению лития в раствор 30, 60 и 90 % соответственно

Рисунок 1 – Зависимость извлечения лития из плава-гранулята от продолжительности и температуры процесса сульфатизации

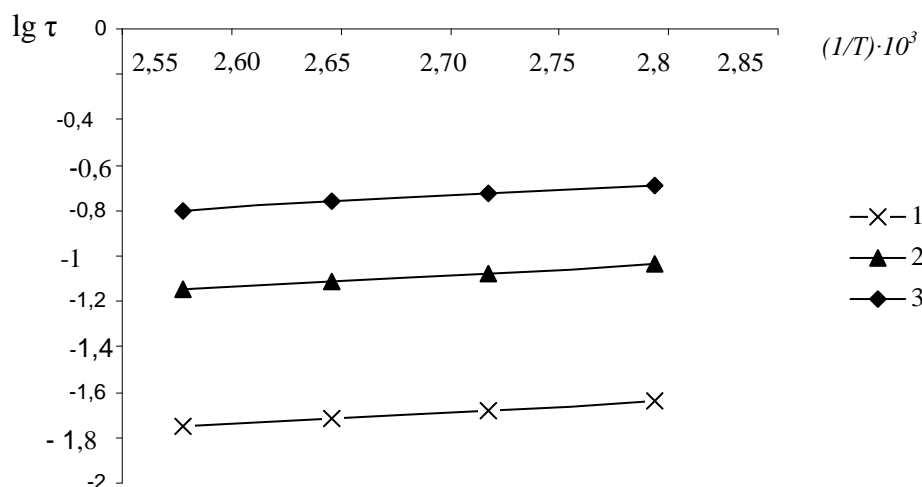
С помощью полученных графиков определена продолжительность сульфатизации, обеспечивающая одинаковое извлечение лития в раствор (30, 60 и 90%) при различных температурах. Полученные значения и результаты их обработки представлены в таблице 3 и далее использованы для оценки кажущейся энергии ак-

тивации взаимодействия гранулята с серной кислотой. Для этого определяли зависимость логарифма времени, необходимого для достижения одинаковой степени извлечения лития в раствор при разных температурах его сульфатизации, от обратной температуры (рисунок 2).

Таблица 3 – Продолжительность сульфатизации плава-гранулята, обеспечивающая заданное извлечение лития в раствор при различных температурах

$T$		$1/T, K^{-1}$	$\tau, c$	$\tau, \text{мин}$	$\lg \tau$
$^{\circ}C$	K				
Извлечение в раствор 90 %					
110	383	0,002611	1,378073	0,022968	-1,63888
100	373	0,002681	1,424928	0,023749	-1,62436
90	363	0,002755	1,625645	0,027094	-1,56713
80	353	0,002833	1,847725	0,030795	-1,51151
Извлечение в раствор 60 %					
110	383	0,002611	5,512291	0,091872	-1,03682
100	373	0,002681	5,699712	0,094995	-1,0223
90	363	0,002755	6,502581	0,108376	-0,96507
80	353	0,002833	7,390898	0,123182	-0,90945
Извлечение в раствор 30 %					
110	383	0,002611	12,40265	0,206711	-0,68464

100	373	0,002681	12,82435	0,213739	-0,67012
90	363	0,002755	14,63081	0,243847	-0,61288
80	353	0,002833	16,62952	0,277159	-0,55727



1 - 90, 2 - 60, 3 - 30%:

Рис. 2 – Зависимость логарифма продолжительности процесса сульфатизации от обратной температуры при извлечении лития

Угловые коэффициенты прямых  $\lg \tau - f(1/T)$  (рисунок 2) связаны со значением кажущейся энергии активации соотношением  $d(\lg \tau)/d(1/T) = E_{\text{каж.}}/(2,3R)$  [10]. Для извлечений лития в раствор 30, 60 и 90% угловые коэффициенты равны 596,6963; 596,6962; 596,6970 соответственно. Кажущуюся энергию активации рассчитывали по среднему значению, равному 596,6965.

Таким образом, величина кажущейся энергии активации взаимодействия исследованного гранулята с серной кислотой составила 11,4 кДж/моль.

**Обсуждение результатов.** Изучение влияния температуры сульфатизации на степень извлечения лития из плава-гранулята показало, что извлечение лития при увеличении температуры сульфатизации закономерно возрастает (рисунок 1). Например, если продолжительность процесса сульфатизации составляет 15 секунд, то при увеличении температуры сульфатизации от 80 до 110°C степень извлечения закономерно возрастает от 87,7 до 99,0 % (таблица 2). Аналогичным образом степень извлечения лития из плава-гранулята возрастает, когда продолжительность сульфатизации составляет 5 и 10 секунд.

Что касается влияния продолжительности сульфатизации на степень извлечения лития из плава-гранулята, то она также закономерно возрастает (рисунок 1).

Если температура сульфатизации составляет 110°C, то увеличение продолжительности сульфатизации от 5 до 15 секунд позволяет повысить степень извлечения лития из плава-гранулята от 59 до 99,0 % (таблица 2). Аналогичным образом степень извлечения лития из плава-гранулята возрастает, когда температура сульфатизации составляет 100, 90 и 80°C.

Рассчитанное значение  $E_{\text{каж.}}$  равное 11,4 кДж/моль, свидетельствует о том, что исследованный процесс протекает в диффузионной области. Поэтому можно предположить, что данный процесс лимитируется скоростью процесса диффузии молекул кислоты к реакционной поверхности через слой образующихся продуктов реакции.

**Выводы.** Исследована зависимость степени извлечения лития из плава-гранулята от температуры и продолжительности процесса сульфатизации.

Рассчитана величина кажущейся энергии активации взаимодействия исследованного плава-гранулята с серной кислотой, составившая 11,4 кДж/моль.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Самойлов В.И. Экспериментальная разработка перспективных химических методов извлечения бериллия и лития из минерального сырья. – Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс, 2006. – 551 с.

2 Самойлов В.И. Исследование современных и разработка перспективных методов извлечения лития из минерального сырья в технические соединения. – Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс, 2005. – 276 с.

3 Стефанюк С.Л. Metallurgiya magniya i drugikh legkikh metallov. – М.: Metallurgiya, 1985. – 200 с.

4 Коленкова М.А., Крейн О.Е. Metallurgiya rassenyanykh i legkikh redkikh metallov. – М.: Metallurgiya, 1977. – 360 с.

5 Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Metallurgiya redkikh metallov. – М.: Metallurgiya, 1973. – 608 с.

6 Плющев В.Е., Стёпин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. – М.: Химия, 1970. – 408 с.

7 Химия и технология редких и рассеянных элементов: В 2 т. / Под ред. К.А. Большакова. – Т. 2: Технология редких и рассеянных элементов. – М.: Высшая школа, 1969. – 640 с.

8 Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В., Набойщикова Т.Ф., Ковда Г.А., Шелкова С.А., Алексеева Р.Н., Маковецкая Р.А. Литий, его химия и технология. – М.: Атомиздат, 1960. – 200 с.

9 Литий. // Редкие металлы / Под ред. О.С. Сергеевой: Сб. стат. – М.: ИЛ, 1954. – 105 с.

10 Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 424 с.

## REFERENCES

1. Samoilov V.I. *Ekspperimental'naya razrabotka perspektivnykh khimicheskikh metodov izvlecheniya*

*berilliya i litiya iz mineral'nogo syr'ya*. Ust'-Kamenogorsk, Media-Al'ians, **2006**, 551 (in Russ.).

2. Samoilov V.I. *Issledovanie sovremennykh i razrabotka perspektivnykh metodov izvlecheniya litiya iz mineral'nogo syr'ya v tekhnicheskie soedineniya*. Ust'-Kamenogorsk, Media-Al'yans, **2005**, 276 (in Russ.).

3. Stefanyuk S.L. *Metallurgiya magniya i drugikh legkikh metallov*. M., Metallurgiya, **1985**, 200 (in Russ.).

4. Kolenkova M.A., Krein O.E. *Metallurgiya rasseyanykh i legkikh redkikh metallov*. M., Metallurgiya, **1977**, 360 (in Russ.).

5. Zelikman A.N., Meerson G.A. *Metallurgiya redkikh metallov*. M., Metallurgiya, **1973**, 608 (in Russ.).

6. Plyushchev V.E., Stepin B.D. *Khimiya i tekhnologiya soedinenii litiya, rubidiya i tseziya*. M., Khimiya, **1970**, 408 (in Russ.).

7. *Khimiya i tekhnologiya redkikh i rasseiannykh elementov*. Pod red. K.A. Bol'shakova. M., Vysshaya shkola, **1969**, 2, 640 (in Russ.).

8. Ostroushko Yu.I., Buchikhin P.I., Alekseeva V.V., Naboishchikova T.F., Kovda G.A., Shelkova S.A., Alekseeva R.N., Makovetskaya R.A. *Litij, ego khimiya i tekhnologiya*. M. Atomizdat, **1960**, 200 (in Russ.).

9. *Litij. Redkie metally*. Pod red. O.S. Sergeevoi: Sb. stat. M., IL, **1954**, 105 (in Russ.).

10. Vol'dman G.M., Zelikman A.N. *Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov*. M., Intermet Inzhiniring, **2003**, 424 (in Russ.).

## Түйіндеме

Натрий карбонатымен активтендіріліп балқытылған лепидолиттен литийді күкірт қышқылымен бөліпудың кинетикасы зерттелген. Лепидолит минералын күкірт қышқылымен ашу кезінде литийдің суда еритін сульфатқа жеткілікті түрде толық бөлініп алынуы қамтамасыз етілмейді. Лепидолиттің реакциялық қабілетін арттыру әдістерінің бірі оның концентратын кальцийленген содамен балқытуды қарастырады. Концентратты оны содамен балқыту, балқыманы сумен түйіршіктеу, түйіршіктелген балқыманы ұнтақтау, ұнтақталған балқыманы күкірт қышқылымен сульфатизациялау және сульфатталған балқыманы сумен ерітінділеу технологиясы бойынша өңдейді, бұл ары қарайғы тауарлық литий карбонатын өндіру үшін қолданылатын литийді суда еритін литий сульфатына өткізуді қамтамасыз етеді. Берілген мақалада балқыма-грануляттың күкірт қышқылымен әрекеттесуі кезіндегі елесті активтену энергиясының мәні анықталған (11,4 кДж/моль).  $E_{\text{елес}}$  табылған мәнінің негізінде балқыма-грануляттың күкірт қышқылымен әрекеттесуі қышқыл молекулалары реакцияда түзілетін өнімдердің қабаты арқылы реакциялық бетке диффузиясының жылдамдығымен шектелетінін болжап айтуға болады.

**Түйін сөздер:** лепидолит, натрий карбонаты, сульфатизация, елесті активтену энергиясы, бөліп алу дәрежесі

## Summary

Kinetics of sulfuric extraction of lithium from lepidolite activated by melting with sodium carbonate is investigated. When mineral lepidolite is opened with sulfur, lithium is not fully extracted into water-soluble sulfates. One of the methods for increasing lepidolite reactive capability is to involve its concentrate into melting with calcined soda. The concentrate is processed according to the procedure that includes melting of the concentrate with sodium carbonate, granulating of the melt with water, crushing of the granulated melt, sulphatization of the crushed melt by sulphuric acid and water leaching of sulphated melt. This procedure provides lithium transferring into water-dilutable lithium sulphate which will be further used for producing marketable lithium carbonate. This article covers determination of value of seeming activation energy for interaction of granulated

material melt with sulphuric acid (11,4 kJ/mol). On the basis of determined value of  $E_{\text{seem}}$  it is possible to suppose that interaction of granulated material melt with sulphuric acid is limited by diffusion rate of acid molecules to reacting surface through the layer of formed reaction products.

**Keywords:** lepidolite, sodium carbonate, sulphatization, seeming activation energy, lithium extraction

Поступила 12. 06. 2013.

УДК 669.712:548.7

Комплексное использование  
минерального сырья. № 3. 2013.

Г. САРСЕНБАЙ<sup>1</sup>\*, Л.А. МЫЛТЫКБАЕВА<sup>2</sup>, Р.А. АБДУЛВАЛИЕВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, \* [ter-pa@mail.ru](mailto:ter-pa@mail.ru)

<sup>2</sup>Национальный научно-технологический холдинг «Парасат», Астана

### РАЗЛОЖЕНИЕ ЩЕЛОЧНО-АЛЮМИНАТНОГО РАСТВОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИСПЕРСНОЙ ЗАТРАВКИ

Исследован процесс декомпозиции щелочно-алюминатного раствора с применением затравки в гидротермальных условиях. В качестве затравки использованы стандартный заводской гидроксид алюминия и гидроксид алюминия с дисперсным составом, полученный химическим осаждением в разработанных условиях. Структурные исследования частиц полученного декомпозицией гидроксида алюминия проводились с помощью электронно-зондового микроанализа и сканирующей электронной микроскопии, фазовый состав продуктов определялся с помощью рентгеновского дифракционного анализа. Результаты экспериментов показывают, что при разложении раствора с концентрацией  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 127 г/дм<sup>3</sup>,  $\alpha_k$  1,5, скорость и степень разложения при использовании дисперсной затравки будут выше, чем при применении заводской затравки. Степень максимального разложения - 73,9 % достигнута через 7 часов декомпозиции, получен дисперсный осадок гидроксида алюминия, 90 % частиц которого имеют наноразмерные диаметры. Установлено, что использование полученной нами специальной дисперсной затравки значительно уменьшает продолжительность процесса декомпозиции, позволяет получить дисперсный гидроксид алюминия.

**Ключевые слова:** гидроксид алюминия, дисперсная затравка, декомпозиция, диаметры частиц, наночастицы, степень разложения, щелочно-алюминатный раствор.

**Введение.** Ввиду большой перспективы применения ультратонкого глинозема производство его во всем мире в последние годы становится одним из главных направлений в области производства новых материалов на основе глинозема [1-4]. Решение вопросов получения и применения специальных сортов глинозема, пригодных для эффективного использования в других отраслях, до последнего времени в Казахстане не рассматривалось [5]. В настоящее время сырьем для получения наноразмерных частиц глинозема, в основном, являются дорогие органические, неорганические и коммерческие продукты производства глинозема [6-10], что значительно ухудшает экономику производства. В разрабатываемой нами технологии получения нанодисперсного оксида алюминия из полупродуктов глиноземного производства в качестве сырья рассматривается промышленный раствор алюмината натрия [11]. Предполагается использование метода

осаждения гидроксида алюминия из пересыщенных щелочно-алюминатных растворов с каустическим модулем 1,5 - 1,6 при использовании дисперсной затравки. При этом определение оптимальных параметров декомпозиции необходимо для максимального извлечения оксида алюминия из алюминатных растворов в виде дисперсного гидроксида алюминия. С целью получения дисперсного гидроксида алюминия из щелочно-алюминатного раствора при декомпозиции проводилось исследование по влиянию затравки на степень разложения раствора и дисперсность полученного гидроксида алюминия.

**Экспериментальная часть.** Эксперименты по изучению влияния дисперсной затравки на продолжительность декомпозиции и дисперсность полученного гидроксида алюминия проводились в лабораторной установке с механическим перемешиванием и автоматическим программным снижением температуры