AFINA CHEMISTRY BASIC DESIGN S.R.L.
afinachem.design@gmail.com

MASTER

Discipline: PROCESS: Spodumene concentrate, spodumene decription, lithium hydroxide, lithium carbonate, lithium chloride, lithium sulfate

Name: Alexander.gadetskiy@inbox.lv **Sign.**
Date: 16.06.2024

ООО «ЭНКИ-АФИНА»
Специальная химия.

MASTER

Discipline: PROCESS: Spodumene concentrate, spodumene decription, lithium hydroxide, lithium carbonate, lithium chloride, lithium sulfate

Name: enkyafina@gmail.com **Sign.**
Date: 16.06.2024

Исходные данные к базовому проекту на производство гидроксида лития, без сульфатная технология, минуя карбонат лития, до 8.000 т/год.

Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: alexander.gadetskiy@inbox.lv
Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014
Certificate of registration on engineering and technical consultancy activities № J4/918/09.06.2023.
https://makston-engineering.ru/

Содержание

1. Введение……...

2. Способы переработки сподуменового концентрата, включая BFD схема, описание процесса, параметры режима……..

2.1 Сульфатный способ переработки концентрата сподумена …….

2.2. Известковый способ переработки концентрата сподумена…….

2.3. Известково-хлоридный способ переработки концентрата сподумена …….

2.4. Сернокислотный способ переработки концентрата сподумена …….

2.5. Щелочное выщелачивание концентрата сподумен, под давлением……

2.6. Прямое кислотное выщелачивание концентрата сподумена, под давлением ….

3. Выводы и комментарии для процесса к базовому проектированию…….

Сокращения.

ТЗ – техническое задание

Spodumene 6% – сподуменовый концентрат с указанием содержания оксида лития, Spodumene concentrate

NMC – никель-марганцево-кобальтовый аккумулятор

NCA – никель-кобальт-алюминиевый аккумулятор

LFP – литий-железо-фосфатный аккумулятор

Приложения.

Приложение 1. BFD схема и описание, сульфатный способ переработки концентрата сподумена.

Приложение 2. BFD схема и описание, известковый способ переработки концентрата сподумена.

Приложение 3. BFD схема и описание, известково-хлоридный способ переработки концентрата сподумена.

Приложение 4. BFD схема и описание, сернокислотный способ переработки концентрата сподумена.

Приложение 5. BFD схема и описание, щелочное выщелачивание для переработки концентрата сподумена, под давлением.

Приложение 6. BFD схема и описание, прямое кислотное выщелачивание для переработки концентрата сподумена, под давлением.

Приложения 6А. Описание процесса и принципиальная схема производства по сернокислотному методу для необогащенной литиевой руды, с получением карбоната и гидроксида лития.

Приложение 6В. Описание для доступного понимания и принципиальная схема производства гидроксида лития по известково-хлоридному методу на выделение хлористого лития после сублимации паров.

Приложение 7. Описание процесса и BFD схемы в формате исходных данных к базовому проектированию на расчет процесса и оборудования. Известковый способ переработки концентрата сподумена и лепидолитового концентрата, до 30%.

Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: alexander.gadetskiy@inbox.lv
Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014
Certificate of registration on engineering and technical consultancy activities № J4/918/09.06.2023.
https://makston-engineering.ru/

1. Введение

1.1 Согласно технического задания, далее по тексту (ТЗ) промышленные способы касаются только переработки сподуменового концентрата, далее по тексту (Spodumene 6%), **Приложение 1-6, 6А, 6В**. Все дополнения с возможностями переработки до 40% лепидолитового концентрата или петалита, **Глава 3**.

1.1.1 Согласно ТЗ предоставляется:

- краткое описание процесса, в доступном для понимания изложении и BFD схемы для всех основных способов переработки Spodumene 6%, **п. 2.1-2.6**.

- описание процесса и BFD схемы для без сульфатных технологий, ориентированных на получение гидроксида лития, минуя стадию карбонат лития, **п. 2.2, 2.3, 2.5**

- сравнение технологий на получение гидроксида лития, минуя стадию карбоната лития, **п. 2.2, 2.3, 2.5** с указаниями по рекомендуемому процессу, **Глава 3**

- описание выбранного процесса и BFD схемы в формате исходных данных к базовому проектированию на расчет процесса и оборудования, **Приложение 7**.

1.1.2 Базовый проект на получение гидроксида лития по без сульфатной технологии минуя карбонат лития будет являться технологической репликой. В основе проекта используются:

Описания и схемы:

- известковый способ переработки концентрата сподумена

- известково-хлоридный способ переработки концентрата сподумена

А также адаптации лицензионных технологий от компаний:

- щелочное выщелачивание под давлением, Metso Lithium Hydroxide Process

- прямое кислотное выщелачивание под давлением, Global Lithium Extraction Technologies and Medaro Mining Corp., далее по тексту GLET-Medaro

А также опыт и практики действующих производств в составе корпораций:

- Tianqi Lithium Energy, Australia

- Livent Corporation (ранее, как Lithium Corporation of America), USA

и другие возможности.

1.1.3 Сернокислотный способ переработки необогащенной литиевой руды (1.0-1.5% Li_2O) не рассматривается, т.к. не определен ТЗ, но может быть предоставлен в рамках отдельного соглашения.

1.1.4 Известково-хлоридный способ переработки Spodumene 6% с возгонкой паров и сублимацией технического хлористого лития, для электрохимического получения ме-

таллического лития не рассматривается, т.к. не определен ТЗ, но может быть предоставлен в рамках отдельного соглашения.

1.1.5 Схемы переработки рассолов не рассматриваются, но могут быть предоставлены в рамках отдельного соглашения.

1.1.6 Ценовые характеристики используются, только как сравнительные.

1.2 Литиевый рудник Mt Cattlin, принадлежащий компании Galaxy Resources Ltd (ныне Allkem) обеспечивает мировой рынок Spodumene 6%, в том числе продает его и китайским компаниям Yahua Lithium и Sichuan Chengtun Lithium с переработкой в Китае. Соглашение с Yahua Lithium на поставку 120.000 тонн в год до 2025 года и трехлетнее соглашение с Chengtun Lithium на поставку 60.000 тонн в год с 2021 по 2023 год было продлено до 2027 года.

1.2.1 О нерентабельности передачи Spodumene 6% из Австралии в Китай и потере до 60% прибыли, давно известно, что и побудило к выстраиванию вертикальной структуры по добыче и переработке лития, не покидая Австралийский континент. Созданная компания является совместным предприятием китайского производителя литиевых химикатов для аккумуляторов электромобилей Tianqi Lithium Corporation (51%) и австралийской горнорудной компании IGO Limited (49%) и называется Tianqi Lithium Energy Australia, далее по тексту (TLEA).

1.2.2 Примером работы TLEA является Tianqi Lithium, стоимостью 400 миллионов $ австралийских в Kwinana, Западная Австралия, для переработки Spodumene 6% в гидроксид лития. Поставка с рудника Greenbushes, крупнейшего действующего литиевого рудника в мире при среднем содержание оксида лития 6%.

1.2.3 Большая часть мощностей для производств катодных материалов находится в Китае, но переработка австралийской литиевой руды до гидроксида лития на заводе Kwinana составляет 1.500-2.000 $ США, а переработка китайской литиевой руды до гидроксида лития на заводах Китая составляет 6.000 $ США. Эта огромная разница обусловлена, что в Китае ведется переработка при содержании оксида лития от 0,4 до 0,8%, а руда на Greenbushes, в лучших сортах содержит до 2% оксида лития. Именно поэтому, либо оплата фрахта за транспортировку Spodumene 6% из Австралии, либо иметь аналогичные производства в Австралии, что и указано, **п. 1.2.1**.

1.3 Заводы, не менее девяти, входящие в состав Livent Corporation (ранее, как Lithium Corporation of America), USA работают по нескольким технологическим направлениям:

- с использованием сернокислотной переработки Spodumene 6%

- с использованием известковой переработки Spodumene 6% и до 30% лепидолитового концентрата

- с использованием известково-хлоридного способа переработки Spodumene 6% и до 30% лепидолитового концентрата и петалита с дополнительным выпуском Rb Cs

Практики и опыт, по всем трем направлениям, приобретались в динамике изменений и улучшений, начиная с середины 1950-х годов и по настоящее время, что и обусловило лидирующие позиции.

1.4 Переработка Spodumene 6% в гидроксид лития, как минимум на трех заводах Lithium Corporation of America, существовала с момента их становления. TLEA в своей стратегии также определило выпуск обоих продуктов, причем, не в последовательном получении гидроксида из карбоната, а именно, как разнонаправленные технологические процессы переработки.

1.4.1 Переработка Spodumene 6%, как в карбонат, так и в гидроксид лития или только в гидроксид определяется маркетингом конечного изделия, а именно:

- гидроксид лития обычно, хотя и не исключительно поступает в цепочку поставок для аккумуляторов NMC (никель-марганцево-кобальтовых) и NCA (никель-кобальт-алюминиевых)

- карбонат лития часто, но не исключительно входит в цепочку поставок для аккумуляторов LFP (литий-железо-фосфатных).

1.4.2 Затраты на производство, из Spodumene 6%, одной тонны гидроксида лития ниже, чем на производство карбоната лития, разница, примерно 500 $ США. Гидроксид содержит меньше лития, чем карбонат, поэтому сырья, т.е. Spodumene 6% требуется меньше, как и энергии для стадии декрипитации.

1.4.3 Несколько лет назад гидроксид лития, получаемый из литийсодержащих руд и литийсодержащих рассолов распределялся 50% на 50%, но доля рудной составляющей растет и соотношение стремится 75% на 25%. Причин достаточно много, например, снижение затрат при новых методах обогащения литиевых руд или при переработке рассолов, литий переводят в карбонат и далее в гидроксид, тогда как при переработке Spodumene 6% существуют способы сразу получать гидроксид лития.

2. Способы переработки сподуменового концентрата, включая BFD схема, описание процесса, параметры режима

Практика переработки Spodumene 6% не имеет монополии для той или иной технологии. Любая из схем имеет достоинства и недостатки и фактический выбор определяется экономическими соображениями. Аппаратурное оформление процессов переработки Spodumene 6% указывается только, **Приложение 1-6, 6А, 6В.**

2.1 Сульфатный способ переработки Spodumene 6%, **Приложение 1**. В основе способа спекание Spodumene 6% с сульфатом калия в интервале температур 1100-1150°С и последующем разложением спека водой. Замена лития калием (вскрытие минерала), составляет 95-100%.

2.1.1 Смешивание Spodumene 6% и сульфата калия проводится одновременно с мокрым доизмельчением компонентов. Соотношение при смешивании Spodumene 6% и сульфата калия 1/1.1, масс. при смешивании Spodumene 4% и сульфата калия 1/0.6, масс. Увлажнение при помоле производится водами промывки, **п. 2.1.4**.

2.1.2 Время спекания не более 2 часов, при температуре не более 1100°С. Вскрытие минерала 90-95%. Спек содержит до 15% сульфата лития и до 20% сульфата калия.

2.1.3 Выщелачивание спека водой, не выше 20-30°С, массовое соотношении спека и воды 1.0/2.1-2.3. Выщелачивание производится одновременно с измельчением спека. Водный раствор содержит до 150 г/л сульфата лития и до 200 г/л сульфата калия. Выщелачивание ведется при pH=7.5-8.0 для исключения выпадения в осадок аморфного диоксида кремния.

2.1.4 Нерастворимый осадок (лейцит) промывается водой при 85-90°С для доизвлечения оксида лития. Вода промывки с содержанием оксида лития до 15 г/л возвращается на выщелачивание, **п. 2.1.3** и мокрое смешивание, **п. 2.1.1**. Нерастворимый осадок (лейцит) уходит в отвал. Содержание оксида лития в осадке не более 0.2%, снижение до 0.03% достигается эффективной промывкой.

2.1.5 Водный раствор до 150 г/л сульфата лития и до 200 г/л сульфата калия, **п. 2.1.4** обрабатывается едким натром и примеси алюминия, железа, магния выпадают в осадок, как гидроксиды и удаляются фильтрованием. Железо должно быть переведено в трехвалентную форму до обработки щелочью.

2.1.6 Фильтрат нейтрализуется до pH=7 и упаривается до плотности, не менее 1.28 г/см^3 и охлаждается до 40°С при этом в осадок выпадает сульфат калия, который отделяется центрифугированием. Содержащийся в осажденном сульфате калия оксид лития до 1% не удаляется, так как сульфат калия возвращается на смешивание, **п. 2.1.1**.

2.1.7 Фугат, состоящий из сульфата лития обрабатывается насыщенным раствором, 300 г/л карбоната натрия при 90-95°С, сульфат лития переходит в карбонат лития,

который и выпадает в осадок (растворимость карбоната лития снижается с повышением температуры). Осадок карбоната лития отделяется центрифугированием.

2.1.8 Фугат состоящий из сульфата натрия отправляется на выпарку с получением сухого сульфата натрия, как товарного продукта.

2.1.8A Высаждение в осадок карбоната лития из сульфата, возможно и карбонатом калия, в этом случае исчезает проблема реализации сульфата натрия, а сульфат калия после выпарки возвращается на смешивание, **п. 2.1.1**.

2.1.9 Осадок карбоната лития промывается водой, которая после промывки отправляется на приготовление содового раствора для высаждения карбоната натрия. Промытый осадок карбоната лития высушивается и является товарным продуктом.

2.1.10 Комментарии при обсуждениях сульфатного способа:

2.1.10.1 Использование сульфата калия сохраняет алюмосиликатную структуру сподумена, и основная масса алюминия и кремния выводится из процесса, **п. 2.1.4**.

2.1.10.2 Сульфат калия дорогой продукт относительно сульфата натрия, но полная замена калия на натрий невозможна из-за химизма процесса (замещение, н/б 10-15%).

2.1.10.3 Снижение потерь сульфата калия и максимально полное возвращение в процесс, **п. 2.1.6** влияет на экономику процесса гораздо эффективнее чем замена 10% сульфата калия на сульфат натрия.

2.2 Известковый способ переработки Spodumene 6%, **Приложение 2**. В основе способа спекание Spodumene 6% с известью или мелом, далее по тексту известняк, в интервале температур 1150-1200°C с последующем разложением спека водой и получением раствора гидроксида лития. Замена лития кальцием (вскрытие минерала), осуществляется гораздо легче чем калием, **п. 2.1** и составляет 95-100%, при массовом соотношении Spodumene 6% к оксиду кальция 1.0/2.2-2.5.

2.2.1 Смешивание Spodumene 6% и известняка проводится одновременно с мокрым доизмельчением компонентов. Соотношение при смешивании Spodumene 5% и известняка 1.0/2.7 при смешивании Spodumene 8% и известняка 1.0/3.2. Тонина помола при известковом способе в три раза меньше сем при сульфатном, перемешивание более тщательное. Дозировку известняка обязательно уточняют по графику соотношения Li_2O/CaO. Увлажнение при помоле производится водами промывки, **п. 2.2.4**.

2.2.2 Время спекания не более часа, при тщательном контроле температуры не более 1200°C. После печи спек охлаждается водой или оборотными растворами и отправляется на измельчение. Увлажнение при помоле производится водами промывки, **п. 2.2.4**.

2.2.3 Выщелачивание при массовом соотношении спека и воды 1.0/3.0. Выщелачивание, в отличии от сульфатного способа занимает несколько часов и выполняется в две стадии. Первая стадия – это несколько параллельных реакторов в которых поддерживается температура 95-99°C из них пульпа, состоящая из раствора гидроокиси лития и нерастворимых силикатов, подается на вторую стадию – это несколько последовательных сгустителей с противоточной промывкой, **п. 2.2.3A,B,C.**

2.2.3A Нижний слой из последнего сгустителя сливается в один из параллельных фильтров с промывкой. Нерастворимый осадок (силикат кальция, алюминат кальция, феррат кальция и карбонат кальция) отделяется фильтрацией и отправляется в отвал, а фильтрат возвращается на выщелачивание, **п. 2.2.3.**

2.2.3B Верхний слой из первого сгустителя, по переливу отправляется на обработку гидроксидом кальция для удаления остатков оксида алюминия после фильтрации осадок отправляется в отвал, а фильтрат с содержанием оксида лития не менее 10 г/л на выпарную установку, **п. 2.2.4**.

2.2.3C Верхний слой из промежуточных сгустителей, по переливу отправляется в буферную емкость и далее подается на охлаждение спека, **п. 2.2.2**.

2.2.3D Содержание оксида лития в осадках не более 0.15%, снижение до 0.08% достигается эффективной промывкой.

2.2.4 Выпарная установка, на которую подается раствор гидроксида лития, **п. 2.2.3B**, имеет три секции с температурой в корпусах 120°C, 90°C и 60°C. Концентрация оксида лития после выпарки первой ступени повышается от 10 г/л до 80-100 г/л при плотности не менее 1.20 г/см^3. Последний корпус содержит пульпу кристаллов моногидрата гидроксида лития.

2.2.5 Пульпа кристаллов гидроксида лития из последнего корпуса выпарки охлаждается до 40-50°C и подается на центрифугирование. Кристаллы содержат не большое количество загрязнений (карбоната кальция) и после сушки является «сырым» продуктом с содержанием основного вещества $LiOH*H_2O$, н/м 53% масс или не менее 56.5% масс.

2.2.6 Для дополнительной очистки «сырого» продукта, полученный твердый гидроксид лития растворяют в горячей деминерализованной воде и фильтруют для отделения не растворившегося карбоната кальция. Фильтрат имеет концентрацию гидроксида лития не менее 160 г/л и после охлаждения до 40°C отправляется на вакуумный кристаллизатор. Чистый моногидрат гидроксида лития центрифугируют и высушивают при 180°C, продукт является товарным.

2.2.7 Растворы, остающиеся после перекристаллизации и центрифугирования гидроксида лития, имеют концентрацию гидроксида лития до 120 г/л используют для растворения новых порций «сырого» продукта.

2.2.7A В маточнике с течением времени накапливаются гидроксиды натрия и калия, по мере достижения критических концентраций часть маточника заменяется дистиллированной водой. Выведенный их схемы «загрязненный» раствор может быть использован по нескольким направлениям:

- если в процессе переработки Spodumene 6% использовался и лепидолитовый концентрат, как правило, раствор будет обогащен рубидием и цезием, т.е. является ценным материалом для их получения

- если содержания рубидия и цезия ниже пределов извлечения раствор отправляют на карбонизацию с выделением карбоната лития или как ценный компонент для производства стекла и керамики

2.2.8 Продукт получаемый, **п. 2.2.6** отвечает стандартам качества, например, ГОСТ 8595-83, который гораздо жестче большинства международных стандартов. При требовании по чистоте Pro Analysi (p.a.) – это аналог квалификации «чистый для анализа», может потребоваться еще более тонкая очистка. для этого гидроксид лития карбонизируют диоксидом углерода, а из полученного раствора карбоната лития производят повторное высаждение гидроксида лития используя для этого гидроксид кальция в виде водной суспензии.

2.2.9 Комментарии при обсуждениях известкового способа:

2.2.9.1 Известковый способ позволяет получать гидроксид лития без осаждения промежуточных продуктов. Шламы, образующиеся по известковой схеме, не содержат кислых продуктов и сульфатов и могут употребляться для вяжущих строительных материалов без подготовки. Сточные воды являются слабощелочными не содержат сульфатов и практически полностью возвращаются в производственный цикл. Маточник после перекристаллизации и центрифугирования гидроксида лития является ценным продуктом для производства стекла и керамики, а также содержит значимые количества рубидия и цезия доступные для извлечения при совместной переработке Spodumene 6% и лепидолитового концентрата.

2.2.9.2 Известковый способ требует высоких температур спекания. Снижение температуры спекания Spodumene 6% и известняка достигают добавлением в шихту лепидолита от 10 до 40%, что позволяет снижать температуру от 1150°C до 950°C. Известковый способ требует упаривания низко концентрированных растворов гидроксида лития. Из-

влечение лития по известковой схеме ниже чем по сульфатной или сернокислотной, т.к. шламы плохо поддаются промывке и часть лития уходит в отвал. Использование в шихте лепидолита, до 30%, **п. 3.5** практически снимает все проблемы плохой промывки шлама.

2.3 Известково-хлоридный способ переработки Spodumene 6%, **Приложение 3**. В основе способа спекание Spodumene 6% с мелом и хлористым аммонием с последующем разложением спека холодной водой и получением раствора хлорида лития. Извлечение лития (вскрытие минерала), составляет 97-98%, при массовом соотношении компонентов Spodumene 6%, мел, хлористый аммоний 1.0/3.0/1.0.

Процесс с использованием хлористого кальция, взамен более дорогого хлористого аммония требует значительно более высоких температур. Образующийся хлористый литий возгоняется (1000°C) и улавливается после сублимации в конденсаторах. Как указывалось, **п. 1.1.4** способ не определен ТЗ, но в рамках добрых отношений в составе **Приложения 6В** имеется описание работающего производства для доступного понимания и принципиальная схема.

2.3.1 Смешивание Spodumene 6%, мел, хлористый аммоний проводится одновременно с сухим доизмельчением компонентов.

2.3.2 Нагрев шихты до 250°C в течении одного часа инициирует реакцию образования хлористого кальция, а также аммиака, паров воды и диоксида углерода. Продолжая нагрев до 750°C и выдерживая его в течении часа, инициируется реакция между сподуменом и хлористым кальцием с образованием хлорида лития, потери в виде паров не превышают 1.5-2.5%. После печи спек охлаждается холодной водой или оборотными растворами и отправляется на измельчение.

2.3.3 Выщелачивание при массовом соотношении спека и воды 1.0/2.1. В водный раствор переходит не менее 92% лития. Нерастворимый осадок отфильтровывается, промывается противотоком и отправляется в отвал. Фильтрат состоящий из хлоридов лития и кальция перерабатывается по одному из двух путей.

2.3.4 Раствор карбонизируется двуокисью углерода, хотя используются и карбонаты аммония или натрия. Осаждение карбоната лития в водном растворе хлористого кальция и частично калия и натрия, более полное, чем осаждение карбоната лития их сульфатных растворов.

2.3.5 Пульпа кристаллов карбоната лития охлаждается до 20-30°C и подается на центрифугирование. Осадок направляется на получение гидроксида лития, а фугат на извлечение хлорида кальция.

2.3.6 Осадок карбоната лития промывается водой и каустифицируется гидроксидом кальция, в виде водной суспензии при 90-95°С. После завершения реакции, пульпа охлаждается до 40-50°С и подается на центрифугирование. Кристаллы гидроксида лития содержат не большое количество карбоната кальция и после сушки является «сырым» продуктом с содержанием основного вещества $LiOH*H_2O$, н/м 53% масс или не менее 56.5% масс.

2.3.7 Для дополнительной очистки «сырого» продукта, полученный твердый гидроксид лития растворяют в горячей деминерализованной воде и фильтруют для отделения не растворившегося карбоната кальция. Фильтрат имеет концентрацию гидроксида лития не менее 160 г/л и после охлаждения до 40°С отправляется на вакуумный кристаллизатор. Чистый моногидрат гидроксида лития центрифугируют и высушивают при 180°С, продукт является товарным.

2.3.8 Растворы, остающиеся после перекристаллизации и центрифугирования гидроксида лития, имеют концентрацию гидроксида лития до 120 г/л используют для растворения новых порций «сырого» продукта.

2.3.8А В маточнике с течением времени накапливаются гидроксиды натрия и калия, по мере достижения критических концентраций часть маточника заменяется деминерализованной водой. Выведенный их схемы «загрязненный» раствор может быть использован по нескольким направлениям:

- если в процессе переработки Spodumene 6% использовался и лепидолитовый концентрат, как правило, раствор будет обогащен рубидием и цезием, т.е. является ценным материалом для их получения

- если содержания рубидия и цезия ниже пределов извлечения раствор отправляют на карбонизацию с выделением карбоната лития или как ценный компонент для производства стекла и керамики

2.3.9 Продукт получаемый, **п. 2.3.6** отвечает стандартам качества, например, ГОСТ 8595-83, который гораздо жестче большинства международных стандартов. При требовании по чистоте Pro Analysi (p.a.) – это аналог квалификации «чистый для анализа», может потребоваться еще более тонкая очистка. для этого гидроксид лития карбонизируют диоксидом углерода, а из полученного раствора карбоната лития производят повторное высаждение гидроксида лития используя для этого гидроксид кальция в виде водной суспензии.

2.3.10 Комментарии при обсуждениях известково-хлоридного способа:

2.3.10.1 Известково-хлоридный способ предназначался для переработки лепидолитового концентрат, а также петалита которые, как известно, содержат значимые количества рубидия и цезия доступные для извлечения. Позднее процесс был адаптирован и для переработки Spodumene 6%. Извлечение лития по известково-хлоридной схеме достигает 92%, т.е. выше чем по сульфатной, сернокислотной или известковой.

2.3.10.2 Хлорид аммония значительно более дорогой продукт относительно хлористого кальция, но полная замена аммония на кальций – это повышение температуры спекания от 750°C до 1150-1200°C. В этом случае, извлечение хлорида лития из спека производится не выщелачиванием, а возгонкой (1000°C) и сублимацией. Фактически это совершенно другой процесс в технологическом и аппаратурном оформлении, хотя и имеет идентичный химизм – известково-хлоридный

2.3.10.3 Известково-хлоридный способ позволяет получать технический хлорид лития в одну стадию, после его очистки получают хлорид лития высокой чистоты пригодный для электролитического производства металлического лития.

2.3.10.4 Известково-хлоридный способ требует применения материалов устойчивых к высоко агрессивным парам и растворам хлороводорода (соляной кислоты) и хлористого лития, а также имеются определенные сложности при нейтрализации печных газов в виду высокой агрессивности и наличия аммиака.

2.4 Сернокислотный способ переработки Spodumene 6%, **Приложение 4**.

2.4.1 Перечисленные параметры, актуальные для сегодняшней эксплуатации заводов входящие в состав Livent Corporation (ранее, как Lithium Corporation of America), USA не выносятся в реферат и фигурируют только в приложении.

- температура и среднее время декрипитации
- температура и среднее время сульфатизации
- фактический расход серной кислоты и pH среды при сульфатизации
- дифференцирование pH среды при очистке сульфата лития
- химикаты и их количество при очистке сульфата лития
- дифференцирование pH среды при концентрировании сульфата лития

2.4.2 Сернокислотный способ переработки необогащенной литиевой руды (1.0-1.5% Li_2O), способ не определен ТЗ, **п. 1.1.3,** но в рамках добрых отношений мы передаем в описание работающего производства по сернокислотному методу для необогащенной литиевой руды, с получением карбоната и гидроксида лития, **Приложение 6А.**

2.4.3 Комментарии при обсуждениях сернокислотного способа:

2.4.3.2 Переработка необогащенной литиевой руды экономически выгодна при условии размещения химического предприятия вблизи от рудника, что и подтверждается результатами работы конкретного предприятия.

2.4.3.2 Извлечение из Spodumene 6% в карбонат, по сернокислотному методу составляет 85-90%, но общее извлечение из руды не превышает 55%, так как при флотации извлечение лития в концентрат не превышает 70%. Достижение 80% по извлечению лития из руды в карбонат практикуется при переработке по сернокислотной схеме руды с содержанием 1.5% Li_2O. Повышение извлечения, как минимум с 70% до 80% компенсирует необходимость переработки больших масс сырья, **п. 2.4.2**.

2.5 Щелочное выщелачивание под давлением для переработки Spodumene 6%, **Приложение 5**.

2.5.1 Metso Lithium Hydroxide Process – это лицензионная технология с использованием синтезов, которые зафиксированы в патентах. Технология изначально была ориентирована на получение гидроксида лития, т.к. два из трех литий-ионных аккумуляторов, преимущественно используют гидроксид, **п. 1.4.1**. Выпуск карбоната лития обеспечивается карбонизацией гидроксида лития. Карбонизация производится диоксидом углерода.

2.5.2 В процессе прямого выщелачивания Spodumene 6% не используются сульфаты и кислоты образующие сульфаты. Твердым отходом производства является минеральная смесь, в основном состоящая из анальцима, почему и получила название «анальцимовый песок». Процесс охватывает и другие литиевые минералы, такие как петалит, циннвальдит и лепидолит, но химизм процесса и параметры режима имеют различия. Извлечение лития из Spodumene 6% после промывки и обезвоживания, обычно превышает 90%.

2.5.3 Процесс является двухэтапным:

- при выщелачивании под давлением литий извлекается из силикатных минералов с образованием нерастворимого алюмината лития и «анальцимового песка». Параметры режима: 230-250°C, давление до 40 бар, время реакции до 4-5 часов при интенсивном перемешивании. Автоклав Metso OKTOP® – горизонтальный емкостной аппарат, разделенный на секции с мешалками в каждой из них. Рабочие условия до 280°C, давление до 60 бар. Изготовление автоклава зашищено условиями «Know-how». Материал изготовления – коррозионностойкие стали. Мешалки Metso OKTOP-2200, высокоскоростные для суспензий.

- при замещении без давления, алюминат лития реагируя с избытком раствора едкого натра переходит в гидроксид лития, а «анальцимовый песок» выпадает в осадок. Процесс идет при температуре 90-95°C, давление Атм, время процесса до 2 часов, интенсивное перемешивание. Атмосферный реактор Metso OKTOP® – вертикальный емкостной аппарат с мешалкой. Рабочие условия до 110°C, давление до 3 бар. Изготовление реактора зашищено условиями «Know-how». Материал изготовления – коррозионностойкие стали или композитные материалы. Мешалки Metso OKTOP-1500, среднескоростные для суспензий.

2.5.4 Нерастворимый осадок, «анальцимовый песок», отфильтровывается, промывается противотоком и отправляется в отвал. Воды промывки возвращаются в процесс после удаления растворимых соединений, включая Fe, Al, Mg, Ca, B и P.

2.5.5 Полученный гидроксид лития имеет качество: LiOH*H2O >56,5%, соответственно карбонат лития, полученный из гидроксида карбонизацией имеет качество Li_2CO_3 >99,5%. Для очистки гидроксида лития до качества по чистоте Pro Analysi (p.a.) – это аналог квалификации «чистый для анализа», может потребоваться еще более тонкая очистка, **п. 2.2.8** или **2.3.9**.

2.5.6 Комментарии при обсуждениях щелочного выщелачивания под давлением:

2.5.6.1 Экологические преимущества щелочного процесса Metso по сравнению с сернокислотным способом безусловны и очевидны, как минимум по количество и агрессивности сточных вод и твердых отходов. При сравнении щелочного процесса Metso с известковым способом экологические преимущества исчезают или минимальные.

2.5.6.2 Количество стадий в щелочном в процессе Metso значительно меньше по сравнению с классическими способами, **п. 2.1-2.4**. Сокращение количества оборудования очевидно, но металлоемкость в процессе Metso может быть и выше, чем у аппаратурного оформления известкового способа.

2.5.6.3 Извлечение лития из Spodumene 6% в процессе Metso выше чем в классических процессах: щелочном, известковом и сернокислотном, но абсолютно сопоставимо с известково-хлоридным способом.

2.5.6.4 Процесс Metso, казалось бы, имеет достаточно молодой возраст, но это не так. В конце 1950-х начале 1960-х Livent Corporation (ранее, как Lithium Corporation of America), USA применяла близкий аналог, известковое и известково-щелочное выщелачивание под давлением, но процесс не получил развития. Возможно, что используемое

компанией Metso более эффективное оборудование и его модульное исполнение, создаст неоспоримые преимущества для процесса.

2.5.6.5 В настоящее время компания Avalon, Canada лицензирует технологию и устанавливает стратегическое партнерство с Metso с выдачей разрешения на проведение испытаний и инженерных работы по всему портфелю собственных литиевых проектов. Безусловно, прямое участие Metso, как на выделение Spodumene 6%, так и на получение карбоната и гидроксида лития в финских литиевых проектах.

2.6 Прямое кислотное выщелачивание под давлением для переработки Spodumene 6%, **Приложение 6**.

2.6.1 Global Lithium Extraction Technologies and Medaro Mining Corp., далее по тексту GLET-Medaro – это лицензионная технология с использованием синтезов, которые зафиксированы в патентах. Технология изначально была ориентирована на получение карбоната лития, а выпуск гидроксида лития обеспечивался каустификацией карбоната лития, с помощью гидроксида кальция.

2.6.2 В процессе кислотного выщелачивания Spodumene 6% используется 40% азотная кислота. Схема исключает образование твердых отходов, все побочные продукты: диоксид кремния, оксид алюминия и карбонат кальция, после обработки, реализуются, как товарные, что дает небольшую дополнительную прибыль и делает технологию экологически ориентированной. Процесс не охватывает другие литиевые минералы, как петалит, циннвальдит и лепидолит.

2.6.3 Процесс имеет пять этапов, два из них направлены на выпуск карбоната и гидроксида лития, а три на исключение образования отходов. Воды промывки перерабатываются по двойному циклу и возвращаются в процесс после удаления растворимых соединений, включая Fe, Al, Mg, Ca, B и P. Двойной замкнутый контур подразумевает непрерывную переработку растворителей, продуктов выщелачивания и осадителей. Далее по тексту эта информация не дублируется при упоминании промывных и сточных вод.

- при выщелачивании 40% азотной кислотой, под давлением диоксид кремния выпадает в осадок, а все остальные соединения переходят в раствор. Параметры режима: 130-140°C, давление до 12 бар, время реакции до 2 часов при интенсивном перемешивании. Автоклав GLET-Medaro – вертикальный емкостной аппарат с мешалкой. Рабочие условия до 180°C, давление до 20 бар. Изготовление автоклава не зашищено условиями

«Know-how». Материал изготовления – коррозионностойкие стали. Мешалки, среднескоростные для суспензий.

- нерастворимый осадок, диоксида кремния, отфильтровывается, промывается противотоком и отправляется на сушку и хранение, как товарный продукт. Фильтрат подается на этап карбонизации.

- фильтрат после осаждения диоксида кремния подается на карбонизацию диоксидом углерода. Параметры режима: 80-90°С, давление 3-5 бар, время реакции до 1 часа при интенсивном перемешивании и барботаже. Осаждение карбоната лития в водном растворе нитратов более полное, чем осаждение карбоната лития из сульфатных растворов. Пульпа охлаждается до 20-30°С и подается на центрифугирование. Кристаллы карбоната лития промываются противотоком и передаются на следующие этапы процесса. Фугат отправляется на стадию выделения гидроокиси алюминия

- получаемый карбонат лития проходит дополнительную очистку, как правило, каустификацией с образованием гидроксида лития. Осадок карбоната лития промывается водой и каустифицируется гидроксидом кальция, в виде водной суспензии при 90-95°С. Часть полученного гидроксида лития отправляется на карбонизацию с получением очищенного, после перекристаллизации, карбоната лития Li_2CO_3 >99,5%. Оставшаяся часть гидроксида лития охлаждается до 20-30°С и подается на центрифугирование, где и происходит отделение кристаллов гидроксида лития с получением «сырого» продукта с содержанием основного вещества $LiOH*H_2O$, н/м 53% масс или не менее 56.5% масс.

- для дополнительной очистки «сырого» гидроксида лития его растворяют в горячей деминерализованной воде и фильтруют для отделения не растворившихся карбонатов. Фильтрат гидроксида лития после охлаждения до 40°С отправляется на вакуумный кристаллизатор. Чистый моногидрат гидроксида лития центрифугируют и высушивают, продукт является товарным. Растворы, остающиеся после перекристаллизации и центрифугирования гидроксида лития, используют для растворения новых порций «сырого» продукта

- для очистки гидроксида лития до качества по чистоте Pro Analysi (p.a.) – это аналог квалификации «чистый для анализа», может потребоваться еще более тонкая очистка, **п. 2.2.8** или **2.3.9**

- фугат после этапа выделения карбоната лития поступает на стадию выделения гидроокиси алюминия, для этого достаточно создания щелочной среды pH более 9. Выпавший осадок гидроокиси алюминия фильтруется, высушивается и кальцинируется при

температуре 600-650°C с образованием оксида алюминия, который после охлаждения отправляется на хранение, как товарный продукт

- карбонат кальция, который выделяется на фильтрах или центрифугах после каустификации, высушивается и после охлаждения отправляется на хранение, как товарный продукт.

2.6.4 Комментарии при обсуждениях прямого кислотного выщелачивания под давлением:

2.6.4.1 Экологические преимущества процесса GLET-Medaro, очевидны и неоспоримы по сравнению со всеми перечисленными, **п. 2.1-2.5**, так как отходы, как пыль из циклонов при сушке или иловые осадки очищаемых сточных вод, по количествам не могут восприниматься серьезно.

2.6.4.2 Количество стадий в кислотном процессе GLET-Medaro значительное и сопоставимо с классическими способами, **п. 2.1-2.4**. Сокращение количества оборудования не очевидно, как и металлоемкость, а использование в процессе 40% азотной кислоты, накладывает требования и по коррозионной стойкости используемых материалов.

2.6.4.3 Извлечение лития из Spodumene 6% в процессе GLET-Medaro выше по сравнению со всеми перечисленными, **п. 2.1-2.5**, но сопоставимо с известково-хлоридным способом.

2.6.4.4 Процесс GLET-Medaro создан недавно, как и его близкие аналоги, также имеющие в своей основе прямое кислотное выщелачивание, соляной, азотной, серной (не путать с сернокислотным методом, **п. 2.4**) кислотами. Возможно, что используемое компанией GLET-Medaro повышенное давление и модульное исполнение установки, создаст неоспоримые преимущества для процесса.

2.6.4.5 Технология GLET-Medaro позволяет получать товарные сорта глинозема и диоксида кремния в больших количествах для продажи с добавленной стоимостью, что может помочь компенсировать эксплуатационные расходы.

2.6.4.6 Цель технологии GLET-Medaro состоит в том, чтобы Клиенты размещали модуль GLET-Medaro в отдаленных районах вблизи своих действующих горных выработок и поставляли карбонат и гидроксид лития аккумуляторного качества непосредственно на рынки конечного потребления.

2.6.4.7 Именно такой принцип работы GLET-Medaro, а также полное отсутствие твердых и жидких отходов привлекло компанию European Lithium, Austria. Компания имеет месторождение Wolfsberg сподуменовых руд в пегматитах и планирует на его основе получение 8.800 т/год гидроксида лития.

2.6.4.8 В настоящее время Livent Corporation (ранее, как Lithium Corporation of America), USA, на одном из своих производств State of Tennessee, лицензирует технологию GLET-Medaro с условием передачи всех прав на процесс.

3. Выводы и комментарии для процесса к базовому проектированию

3.1 Процессы, указанные, **п. 2.1-2.4** давно и хорошо изучены, технологические карты доступны к любому из них. Заказчик уведомлен, что базовый проект выполняется, как технологическая реплика действующего производства. Исходная документация обрабатывается грамотными процесс-инженерами, используется инжиниринговый опыт, практики и знания компетентных поставщиков и консультантов для действующих объектов. Технологические расчеты процесса, как и опросные листы на оборудование в большинстве случаев, выполняется заново и следует пояснять Заказчику, что стандартных пакетов программ, для подобных процессов, не существует

3.2 Сложности возникают при выборе материала для изготовления оборудования, что делается не по аналогии с адаптируемым производством, а исключительно по фактическому качеству сырья, химикатов и в том числе воды. Микропримеси, на которые не обращают внимание, с течением времени, а иногда и очень небольшого временного промежутка, могут вывести из строя часть трубопроводов и аппаратов.

3.3 Вторым условием для успешной реализации реплики является наличие оригинальных механических опросных листов, по понятным причинам это сложно достижимо. Решения достаточно стандартные и успешные, в конце концов, узкие места по аппаратам для подобных процессов исчисляются 2-3 единицами.

3.4 Процессы, указанные, **п. 2.5-2.6**, как это не странно, но поддаются адаптации значительно легче, чем указанные **п. 2.1-2.4**. Причины достаточно простые.

3.4.1 Наличие огромного количества материалов по пилотным установкам для этих процессов, причем пилоты имеют мощности и по несколько тысяч тонн в год по сырью, так и по несколько килограмм.

3.4.2 Процесс Metso, **п.2.5** является не самым удачным по химизму для вскрытия литиевых минералов. Значительно эффективнее оказался процесс, выполненный ////////////, где используется суспензия гидроксида кальция в водном растворе едкого натра.

3.4.3 Процесс GLET-Medaro, **п.2,6** имеет аналог ////////// с использованием концентрированной соляной кислоты в котором также отсутствуют твердые отходы, но получаемый хлорид лития используется, и для гидроксида лития, и для электрохимическом получения металлического лития.

3.4.4 Сссылки в процессе Metso, что изготовление автоклава зашищено «Know-how», только подчеркивает, что каждый имеет право защитить таким условием горизонтальную емкость, работающую под давлением, с несколькими мешалками

3.4.5 Заказчик уведомлен, если он будет готов к масштабированию пилотов Metso или GLET-Medaro или вариантов, **п. 3.4.2** и **3.4.3** мы гарантируем выполнение этой работы в формате базового проекта на расчет процесса и оборудования следующего содержания https://makston-engineering.ru/inzhenernyj-servis/post/bazovye-proekty-varianty#variant3

3.5 Заказчик уведомлен, исходя из представленного состава сырья Spodumene 6% и лепидолитовый концентрат до 30%, а также требования по без сульфатной переработки с прямым получением гидроксида лития, следует однозначно рассматривать процесс Известковый способ переработки концентрата сподумена, **п. 2.2** и **п. 2.2.9.2**.

3.6 Описание процесса и BFD схемы в формате исходных данных к базовому проектированию на расчет процесса и оборудования. Известковый способ переработки концентрата сподумена и лепидолитовый концентрат до 30%, **Приложение 7**.

3.7 Заказчик уведомлен, что анализы на редкие элементы и в частности на рубидий и цезий необходимо повторить в независимой лаборатории для Spodumene 6% и лепидолитовый концентрата, для окончательного исключение из схемы, **п. 2.2.7А.**