

УДК 546.05

## ЛИКВАЦИОННАЯ ПЛАВКА В СИСТЕМЕ $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--NaF}$ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА ЛИТИЯ

© 2022 г. Л. М. Делицын<sup>1</sup>, \*, Р. В. Кулумбегов<sup>1</sup>, В. А. Синельщиков<sup>1</sup>,  
О. С. Попель<sup>1</sup>, М. Г. Сульман<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур Российской академии наук,  
ул. Ижорская, 13, стр. 2, Москва, 127412 Россия

<sup>2</sup>Тверской государственный технологический университет,  
наб. А. Никитина, 22, Тверь, 170026 Россия

\*e-mail: delitzin@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 10.03.2022 г.

После доработки 24.05.2022 г.

Принята к публикации 07.08.2022 г.

Исследован метод получения фторида лития из природного сподумена ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ), основанный на ликвационной плавке в системе  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--NaF}$ . Изучено формирование двух несмешивающихся расплавов: силикатного и солевого, которые вследствие низкого межфазного натяжения легко отделяются друг от друга. Солевой расплав является концентратором  $\text{Li}^+$ , который находится в нем в виде  $\text{LiF}$ . Извлечение  $\text{Li}^+$  из  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  в солевой расплав достигает 75%. Силикатный расплав содержит мелкие капли солевого расплава, которые выщелачиваются водой. В результате взаимодействия между  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaF}$  образуется двойная соль  $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$  которая вступает в реакцию со сподуменом, в результате чего образуются промежуточные соединения, в том числе  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ .

**Ключевые слова:** сподумен, фторид лития, сульфат натрия, фторид натрия, ликвационная плавка

**DOI:** 10.31857/S0002337X22100062

### ВВЕДЕНИЕ

Литий — один из наиболее востребованных металлов в современных отраслях промышленности: в производстве керамики, смазочных материалов в авиационных двигателях, металлургии, атомной энергетике, в качестве накопителя электроэнергии и др. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) становятся основным сегментом использования лития, превысив 35% от его мирового потребления в 2015 г. В 2020 г. уже более 60% мирового потребления лития приходилось на рынок ЛИА, сырьем для производства которых является  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Кроме того, широкое применение находят и другие соединения лития, одним из которых является  $\text{LiF}$ , используемый в смеси с фторидом бериллия в качестве растворителя для жидкосольевых ядерных реакторов [1]. Он также используется в оптической и поляризационной микроскопии, спектроскопии и других областях.

Из нескольких крупнейших, детально разведанных месторождений с утвержденными запасами лития в России не введено в эксплуатацию ни одного. Общие запасы лития в России, по данным [2], оцениваются в 8 млн т, в т.ч. ~7.0 млн т в месторождениях Кольского полуострова и ~1 млн т в Восточно-Саянском регионе [2, 3]. Поэтому не-

обходимость промышленного освоения месторождения лития является стратегически важной задачей, актуальность которой очевидна в связи с необходимостью снятия зависимости от импорта [4, 5]. Данные [2, 6, 7] подчеркивают большой потенциал отечественной литиевой базы, способный удовлетворить потребности промышленности на много лет.

В настоящее время основным методом вскрытия сподумена является сернокислотный метод. Долгое время промышленным способом переработка литийсодержащих руд являлся метод сульфатного вскрытия [8, 9] с получением сульфата лития. В основу щелочного метода переработки литиевых руд положено их спекание с известью или известняком с получением гидроксида лития.

Известны работы Плющева В.Е. [10] по применению  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  для получения сульфата лития в расплавах. Приемлемые выходы сульфата лития были получены при использовании  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . При использовании в качестве компонента шихты  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  максимальное извлечение лития в солевой расплав не превышает 50%. РФА показал, что при спекании сподумена с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  образуется вязкая масса, т.н. “сподуменовое стекло” [9], что делает невозможным вскрытие сподумена с ис-

пользованием  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [11]. В результате был сделан вывод о бесперспективности использования сульфата натрия для получения сульфата лития из сподумена [10]. Недостатком метода с использованием сульфата калия является его дороговизна.

Ранее [12] была показана эффективность использования  $\text{NaF}$  для извлечения редкоземельных элементов из силикатно-солевых систем. В этой связи в данной работе для извлечения лития из сподумена предложено использование смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaF}$ .

Цель работы – изучение влияния параметров ликвационной плавки в системе  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaF}$  на извлечение фторида лития. Полученные данные могут быть использованы в разработке технологии переработки Колмозерских сподуменовых руд с целью получения из них фторида лития.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментальных исследований были использованы: природный минерал сподумен ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , месторождение Васин Мыльк (Кольский полуостров)), содержащий 6%  $\text{Li}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (“х. ч.” ООО “Группа компаний Химпром”);  $\text{NaF}$  (“ч. д. а.”, ООО “Группа компаний Химпром”);  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (“х. ч.”, ГОСТ 4204-77, ООО “Воскресенский завод фосфорных кислот”);  $\text{HF}$  45%-ная (“х. ч.”, ГОСТ 10484-78, Уральское ПО “Галоген”).

Сподумен, являющийся инертным материалом, для активации был подвержен декрипитации при 1050–1080°C в течение 60 мин для перехода кристаллической  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу. При этом его кристаллическая структура изменяется и становится схожей по текстуре с природными цеолитами. В таком кристалле возможно проведение обмена ионов лития на катионы других щелочных металлов.

После декрипитации вспученный материал просеивали на лабораторном рассеве У1-ЕРЛ-10 для отделения фракции <200 мкм от примесей марганцевых минералов, полевого шпата и др. Шихту готовили смешением сподумена (10–80%) с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (5–80%) и  $\text{NaF}$  (10–70%). Термическую обработку шихты (10–100 г) осуществляли в муфельной печи ПМ-14М1П-1250Т при температуре 580–1050°C в течение 60 мин на воздухе с открытой поверхностью расплава в корундовых или фарфоровых тиглях. По окончании экспериментов продукты плавления закаливали на стальной холодной плите. Потеря массы в экспериментах составляла 0.2–0.5%. Полученный солевой расплав выщелачивали дистиллированной водой при постоянном перемешивании на магнитной мешалке MSH-300 BIOSAN в течение 2 ч при комнатной температуре. Количество воды брали из расчета недопущения растворения  $\text{LiF}$  (растворимость в воде

при комнатной температуре 0.12% [13]). После этого нерастворимый остаток отфильтровывали и высушивали при 105°C, фильтрат упаривали до суха. Силикатный расплав истирали на лабораторном истирателе КМ-1 до фракции <100 мкм и выщелачивали в дистиллированной воде при отношении Ж : Т = 3 : 1.

Концентрацию лития и натрия определяли с помощью пламенно-фотометрического анализатора ПФА-378.

Определение термических эффектов в системе  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaF}$  проводили на термоанализаторе STD Q600, который позволяет одновременно осуществить термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) анализы. Максимальная температура нагрева составляла 1100°C при скорости нагрева 10°C/мин на воздухе в платиновых микротиглях.

Продукты плавления исследовали петрографическим методом в прозрачных и полированных шлифах с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5 (JEOL) и методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометров ДРОН-2 и Proto's AXRD Benchtop ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Идентификация фаз проводилась на основе баз данных Crystallography Open Database (COD) и Pcpdwin-JCPDS.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые ДСК для  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и их смесей. Температуры плавления, определенные по положению минимумов на ДСК-кривых для чистых  $\text{NaF}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , составили 997 и 882°C соответственно, что хорошо согласуется с данными [14].

Минимум, наблюдаемый в низкотемпературной области 260°C для ДСК-кривой  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , обусловлен эндотермическим процессом, связанным с полиморфным переходом вещества. На ДСК-зависимостях для смесей  $\text{NaF} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  минимум, соответствующий плавлению  $\text{NaF}$ , наблюдается при температуре, равной температуре плавления чистого  $\text{NaF}$ . При этом с уменьшением доли  $\text{NaF}$  в смеси его амплитуда падает, а положение практически не изменяется. В то же время минимум, соответствующий плавлению  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , в смесях  $\text{NaF} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  не проявляется. На ДСК-зависимостях появляется минимум в области температур 784°C (рис. 1), который соответствует температуре плавления двойной соли  $\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$ ) [15]. Таким образом, при взаимодействии  $\text{NaF}$  с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  образуется двойная соль  $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$ , что подтверждено методом РФА. Отсутствие на ДСК-кривой смеси  $\text{NaF} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  минимума, отвечающего плавлению  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , объясняется избытком  $\text{NaF}$ . Для образования двойной соли мольное отношение

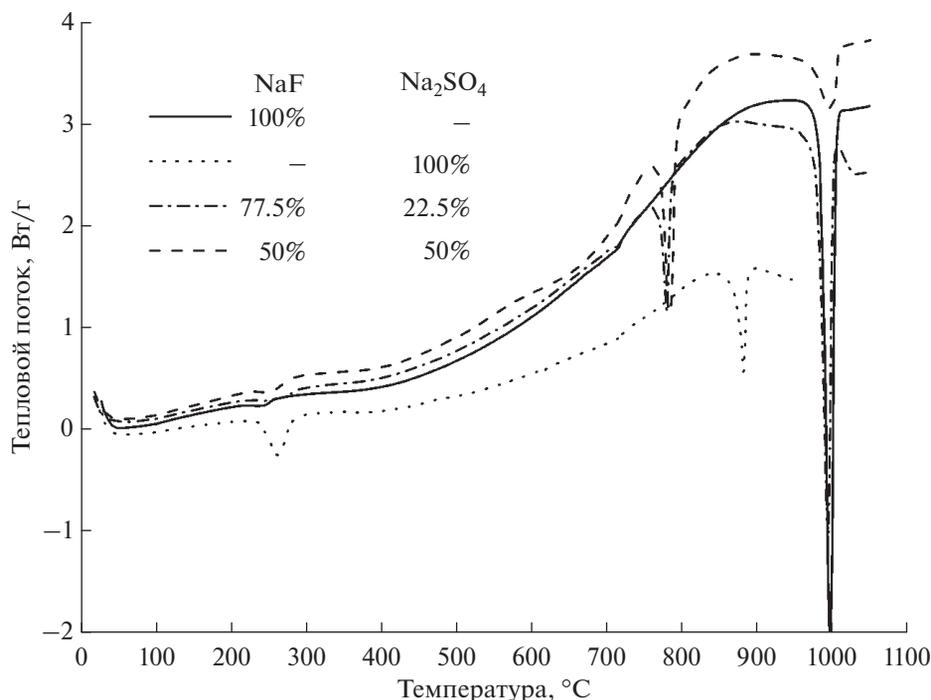


Рис. 1. ДСК-кривые для NaF, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и их смесей.

ние NaF : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1 : 1. Введение сподумена в систему Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaF отражается на кривой ДСК появлением нового минимума при температуре 620°C (рис. 2). Одновременно исчезает минимум при температуре 784°C, соответствующий плавлению двойной соли Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F, при этом минимум, отвечающий плавлению NaF, практически не меняется.

Вероятно, при температуре 620°C происходит взаимодействие между компонентами системы с образованием новых фаз: NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaLiSO<sub>4</sub>, что подтверждается данными РФА.

Отсутствие на ДСК-кривой минимума плавления (784°C) двойной соли, в отличие от NaF, в присутствии сподумена указывает на то, что Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F вступает в реакцию со сподуменом еще в твердой фазе.

Экспериментально установлено, что оптимальная температура ликвации расплавов в системе LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaF равна 1050°C. Ликвация расплавов протекает очень быстро, фактически расход тепла требуется только на достижение температуры полного плавления шихты, после чего расплавы распадаются на две несмешивающиеся жидкие фазы, которые вследствие низкого межфазного натяжения легко разделяются на два слоя: силикатный и солевой.

Результаты экспериментальных исследований ликвации расплавов в системе LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaF нанесены на основание правильной треугольной призмы в виде проекции изотермических сечений при температуре 1050°C (рис. 3). Область ликвации занимает 70% площади диаграммы.

Полученные данные свидетельствуют о значительном влиянии NaF на расширение поля ликвации расплавов в сторону боковой грани LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–NaF при соответствующем снижении расхода Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Предел плавления в системе LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaF на изотерме 1050°C ограничивается содержанием сподумена 80%.

Всего в системе нами было изучено 3 разреза, положения которых показаны на рис. 3: 1 – разрез LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–точка 32 на боковой грани Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaF при их массовом отношении 1 : 1; 2 – разрез LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–точка 39 на боковой грани Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaF при их массовом отношении 1 : 3; 3 – боковая грань системы LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–NaF. Для других разрезов (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–точка 44, LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F, A–B и A–C) были изучены только точки с ликвацией расплавов. Точки на линии A–B отделяют область ликвации от системы LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в которой, по данным [9, 10], находится область образования тугоплавких и очень вязких расплавов, непригодных для получения сульфата лития. Реакция между компонентами системы начинается при температуре ~580°C (рис. 4) с образованием сульфатов лития.

В низкотемпературной области разреза LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–точка 39 (массовое отношение Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : NaF = 1 : 3)

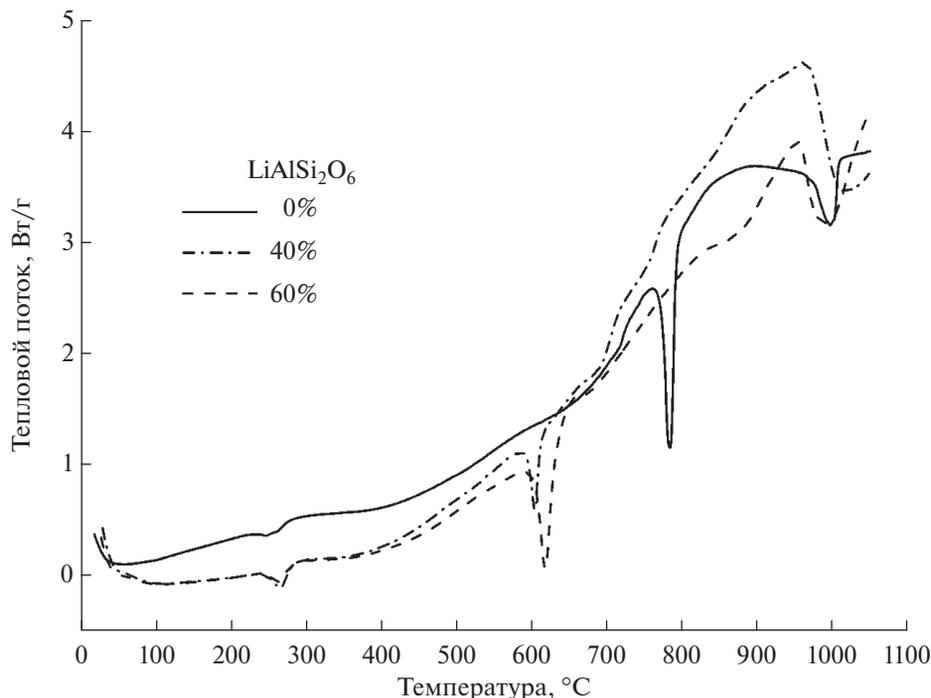


Рис. 2. ДСК-кривые для смесей  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaF}$  с различным содержанием  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  (соотношение массовых долей  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaF} = 1 : 1$ ).

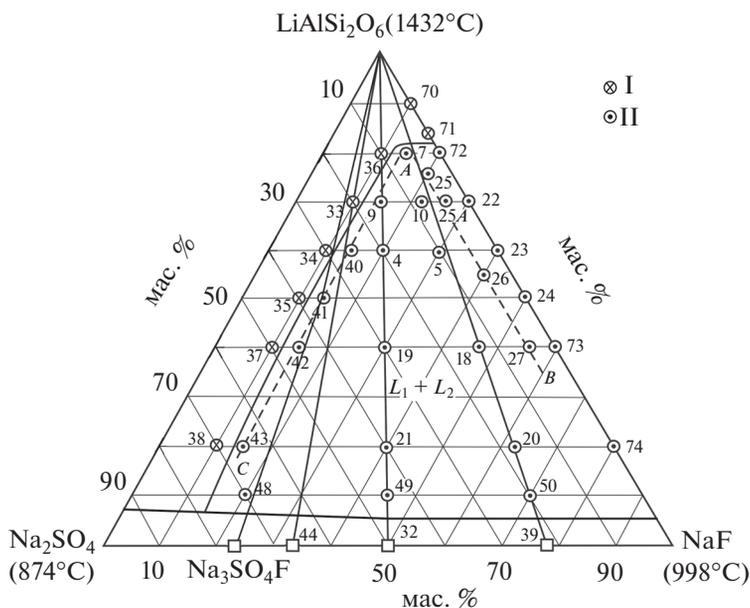
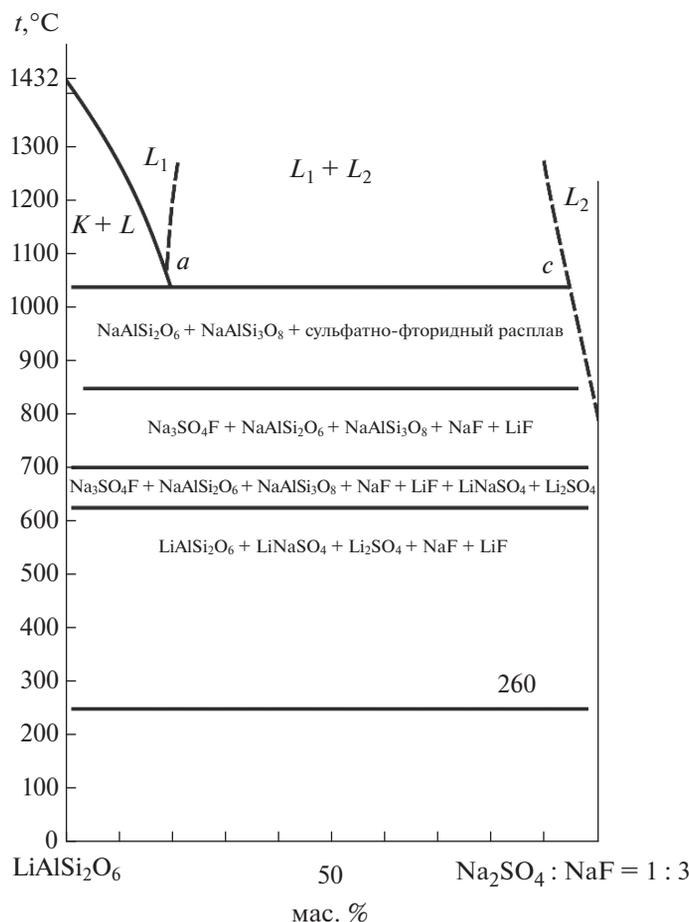


Рис. 3. Положение области несмешивающихся расплавов (изотерма  $1050^\circ\text{C}$ ) на фазовой диаграмме системы  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--NaF}$ : I – два несмешивающихся расплава (область  $L_1 + L_2$ ); разрез  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{--точка 32}$  при массовом отношении  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaF} = 1 : 1$ ; разрез  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{--точка 39}$  при массовом отношении  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaF} = 1 : 3$ ;  $A\text{--}B$  – несмешиваемость расплавов при содержании  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  5%,  $A\text{--}C$  – несмешиваемость расплавов при содержании  $\text{NaF}$  15%, II – нет полного плавления.

в спеках присутствуют  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NaLiSO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaF}$  и  $\text{LiF}$ . С повышением температуры вместо  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  фиксируются щелочные алюмосилика-

ты  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  и  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , сульфаты лития отсутствуют. Ниже линии ликвидуса вместе с  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  и  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  находится сульфатно-фторидный



**Рис. 4.** Сечение  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ –точка 39 (рис. 3);  $K$  и  $L$  – соответственно кристаллическая и жидкая фазы неуточненного состава.

расплав. Выше линии ликвидуса при температуре  $1020^\circ\text{C}$  (линия  $a-c$ ) в равновесии сосуществуют два несмешивающихся расплава: силикатный и солевой (сульфатно-фторидный). Для лучшего разделения расплавов в области ликвации и их анализа все дальнейшие эксперименты проводились при  $1050^\circ\text{C}$ .

Область ликвации расплавов на изотерме  $1050^\circ\text{C}$  ограничивается содержанием  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  80–81% (рис. 3). Со стороны  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ – $\text{NaF}$  область ликвации проведена при содержании  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  ~ 5%, поскольку при его содержании в шихте 10% расплавы распадаются на две жидкие фазы.

Поведение компонентов на разрезе  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ –точка 32 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaF} = 1 : 1$ ) почти такое же, как на разрезе  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ –точка 39 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaF} = 1 : 3$ ) (рис. 5). Небольшое отличие состоит лишь в том, что область ликвации ограничивается содержанием  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  76–77% (рис. 3).

Боковая грань  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ – $\text{NaF}$  представляет собой частное сечение взаимной системы  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ – $\text{NaF}$ – $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ – $\text{LiF}$  (рис. 6).

На изотерме  $1050^\circ\text{C}$  область двух несмешивающихся расплавов ограничивается содержанием  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  80% с силикатной стороны системы и ~5–8% с фторидной. Ниже  $1000^\circ\text{C}$  имеются две ветви кристаллизации, пересекающиеся в точке  $M$ , где две жидкие фазы находятся в равновесии с кристаллическими фазами: левее точки минимума  $M$  ( $t = 830^\circ\text{C}$ ) с алюмосиликатами, правее точки  $M$  ( $t = 830^\circ\text{C}$ ) с фторидами. По нашим данным, в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ – $\text{NaF}$  никаких фаз кроме  $\text{NaF}\cdot\text{Na}_2\text{SO}_4$  не обнаруживается, что соответствует исследованиям [16].

Поскольку система  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ – $\text{NaF}$ – $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  относится к классу взаимных, число компонентов в которых превышает 5, изобразить коноды, связывающие равновесные жидкие фазы, составы которых известны (табл. 1), представляет собой достаточно сложную задачу. Чтобы изобразить их на диаграмме, потребуются точное определение количественного химического состава равновесных жидкостей, что планируется выполнить в дальнейших исследованиях.

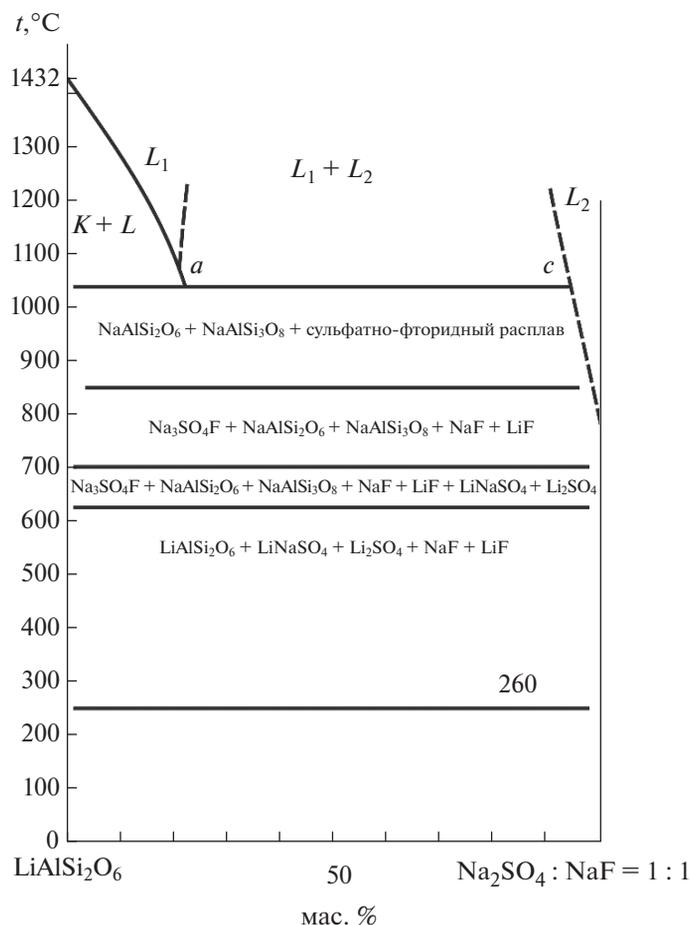


Рис. 5. Сечение  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ –точка 32 (рис. 3).

В зависимости от состава шихты солевой расплав либо тонет и находится в донной части тигля под слоем силикатного расплава (рис. 7а), либо всплывает над силикатным расплавом (рис. 7б).

По данным РФА (табл. 1), закристаллизованный солевой расплав представлен смесью кристаллов  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$  и  $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$  (рис. 8).

При выщелачивании солевого расплава расчетным количеством воды в раствор переходят  $\text{NaF}$  и  $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$ , в нерастворимом остатке остаются  $\text{LiF}$  и следы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (рис. 9).

Закаленный силикатный расплав находится в аморфном состоянии. В нем обнаружена фаза  $\text{LiF}$ , однако наблюдается смещение пиков, что может быть связано с влиянием аморфной фазы (рис. 10).

Содержание  $\text{LiF}$  в силикатном расплаве составляет от 2 до 3 мас. %, остальное количество  $\text{LiF}$  концентрируется в солевом расплаве. В упаренном фильтрате содержание  $\text{LiF}$  колеблется от 0.9 до 1.1 мас. %, нерастворимый остаток на 95–97 мас. % состоит из  $\text{LiF}$ . В структуре закаленного силикатного расплава, представленного стеклом, содержатся мелкие (0.1–3 мкм (рис. 11) и реже до 100–

Таблица 1. Фазовый состав продуктов плавления системы  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ – $\text{Na}_2\text{SO}_4$ – $\text{NaF}$  ( $t = 1050^\circ\text{C}$ )

Продукт плавления	Основные кристаллические фазы	Примеси кристаллических фаз
Солевой расплав	$\text{NaF}$ , $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$ , $\text{LiF}$	–
Силикатный расплав	Стекло	$\text{LiF}$
Упаренный фильтрат	$\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$ , $\text{NaF}$	$\text{LiF}$
Нерастворимый остаток	$\text{LiF}$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ (следы)

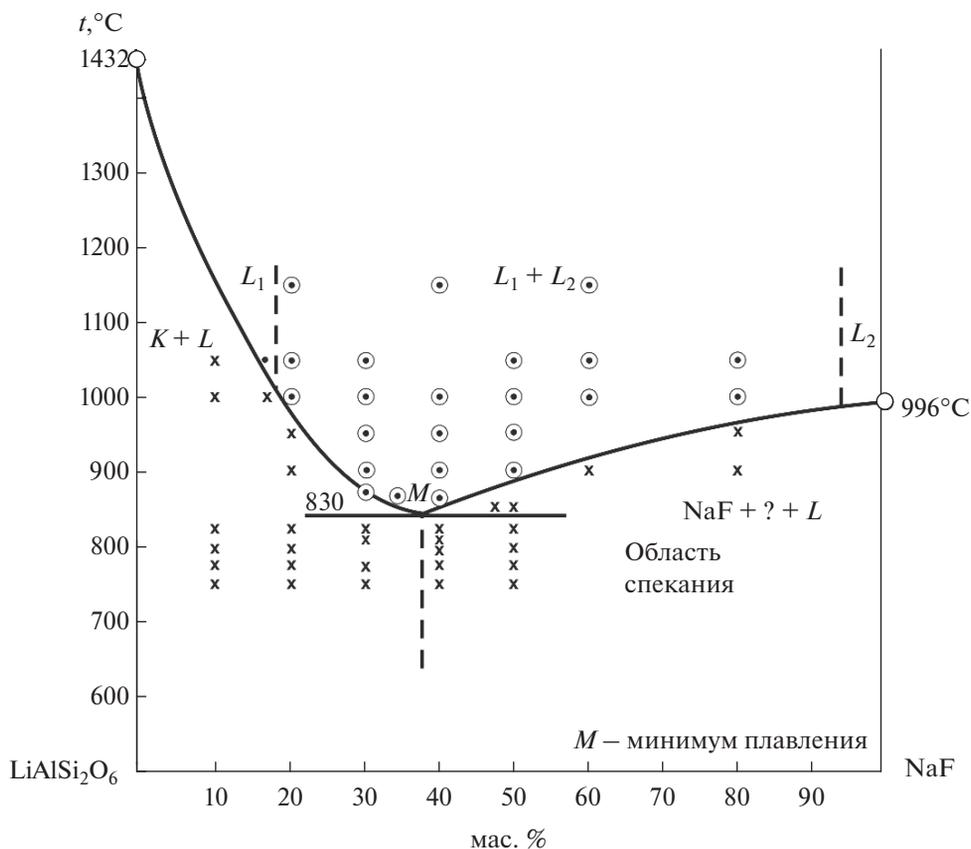


Рис. 6. Политермический разрез  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{-NaF}$ .

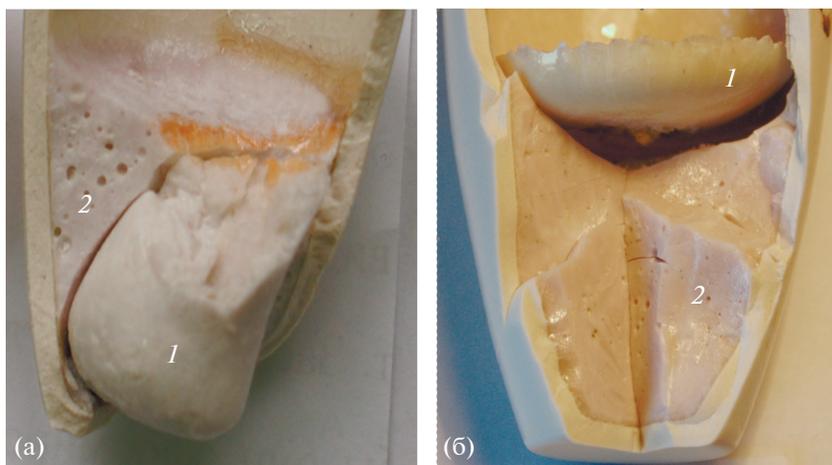


Рис. 7. Ликвация расплавов в системе  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-NaF}$  ( $t = 1050^\circ\text{C}$ ): а – 40%  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , 45%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 15%  $\text{NaF}$ , солевой расплав находится в донной части тигля; б – 70%  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , 7.5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 22.5%  $\text{NaF}$ , солевой расплав находится в верхней части тигля; 1 – кристаллизованный солевой расплав, 2 – закаленный силикатный расплав (мас. %).

200 мкм) капли солевого расплава. Наличие мелких капель солевого расплава в силикатной матрице, вероятно, связано с их малыми размерами, малой массой и высокой вязкостью силикатного расплава, что не позволяет им слиться с основным

солевым слоем. Подобное взаимоотношение жидких фаз вызывает тонкую опалесценцию стекла.

Солевые капли легко выщелачиваются водой из растертого до фракции <100 мкм силикатного стекла, образуя ямки травления (рис. 12).

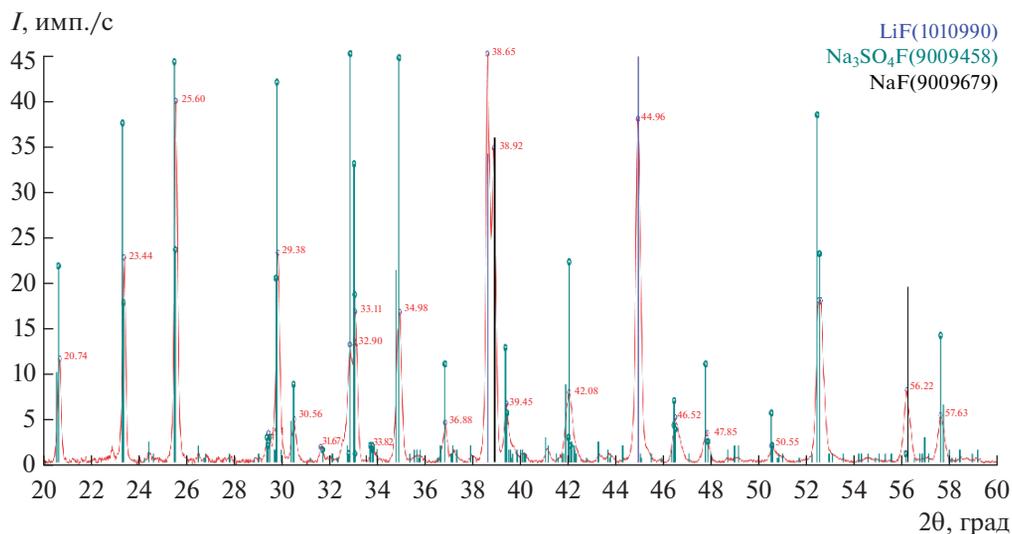


Рис. 8. Дифрактограмма закристаллизованного солевого расплава.

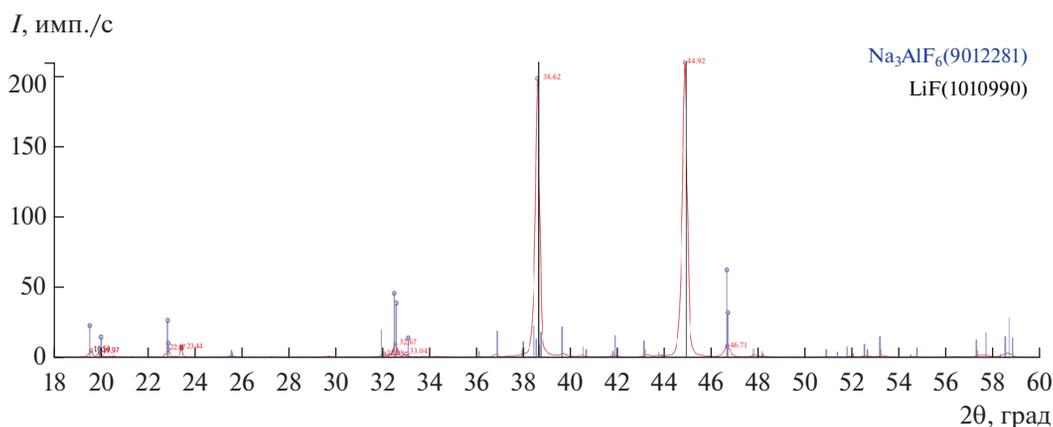


Рис. 9. Дифрактограмма нерастворимого солевого остатка LiF.

Методом РФА установлено, что состав каплей солевого расплава в силикатной матрице аналогичен составу основного солевого слоя и представлен LiF,  $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$  и NaF.

При постоянном содержании сподумена в системе  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--NaF}$  соотношение со-

лей  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaF}$  оказывает влияние на концентрацию  $\text{Li}^+$  в солевом расплаве (табл. 2).

Максимальное извлечение  $\text{Li}^+$  из сподумена получено при составе шихты (мас. %): 70%  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{--}7.5\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 22.5\% \text{NaF}$  и составляет 75%. Отношение концентрации  $\text{Li}^+$  в солевом расплаве к

Таблица 2. Зависимость концентрации  $\text{Li}^+$  в продуктах ликвации от отношения  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaF}$  в шихте ( $t = 1050^\circ\text{C}$ , содержание  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  70%)

$\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaF}$	Концентрация $\text{Li}^+$ , мас. %	
	силикатный расплав	солевой расплав
0.33	0.61	10.8
0.5	0.89	9.5
1.0	0.6	8.7
1.6	0.7	6.0

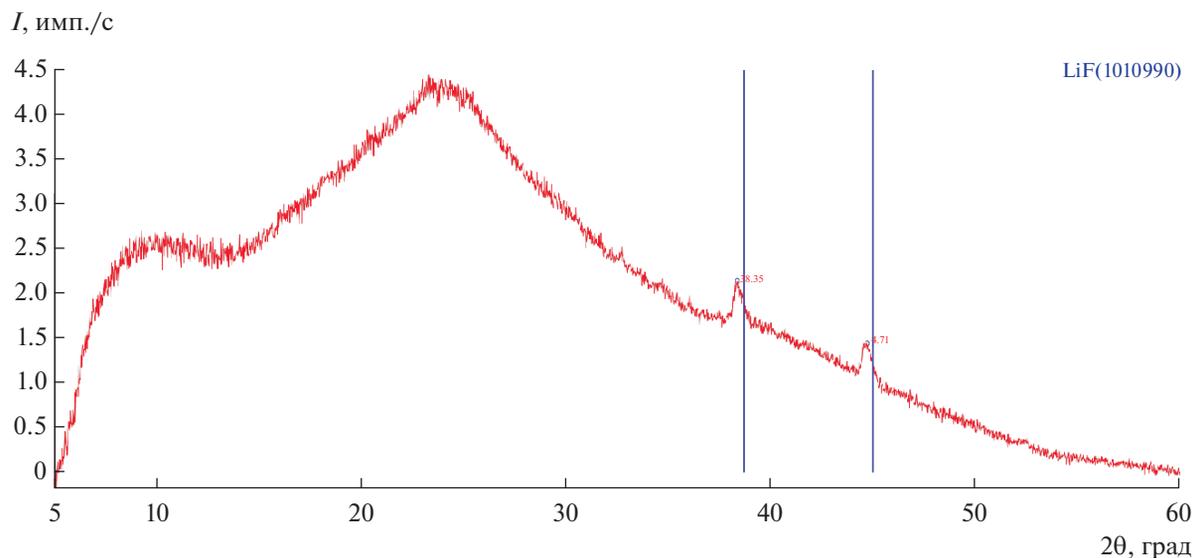


Рис. 10. Дифрактограмма закаленного силикатного расплава.

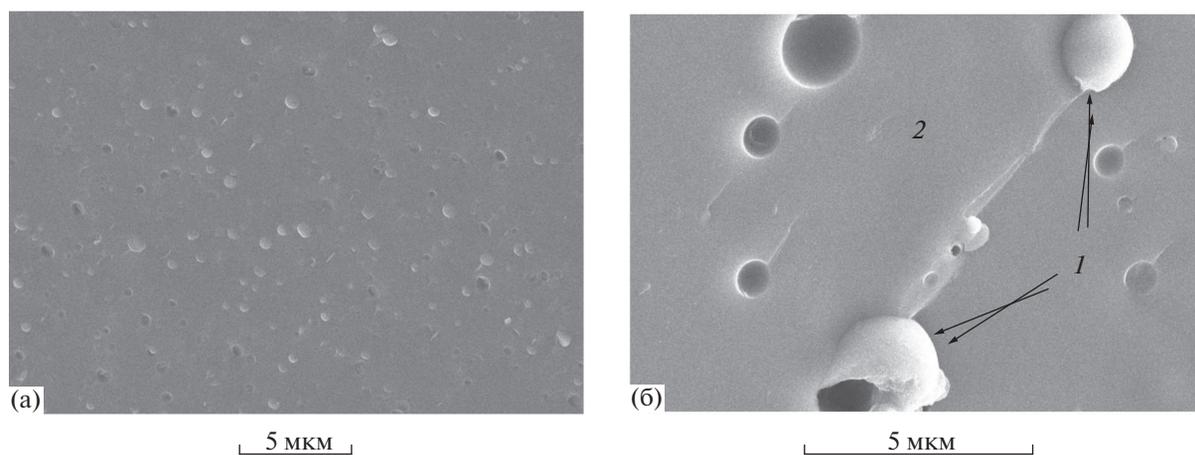


Рис. 11. Структура закаленного силикатного расплава системы  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--NaF}$ : а – тонкая опалесценция стекла с соевыми капельками диаметром  $<1$  мкм, б – соевые капли 1 в стеклянной матрице 2.

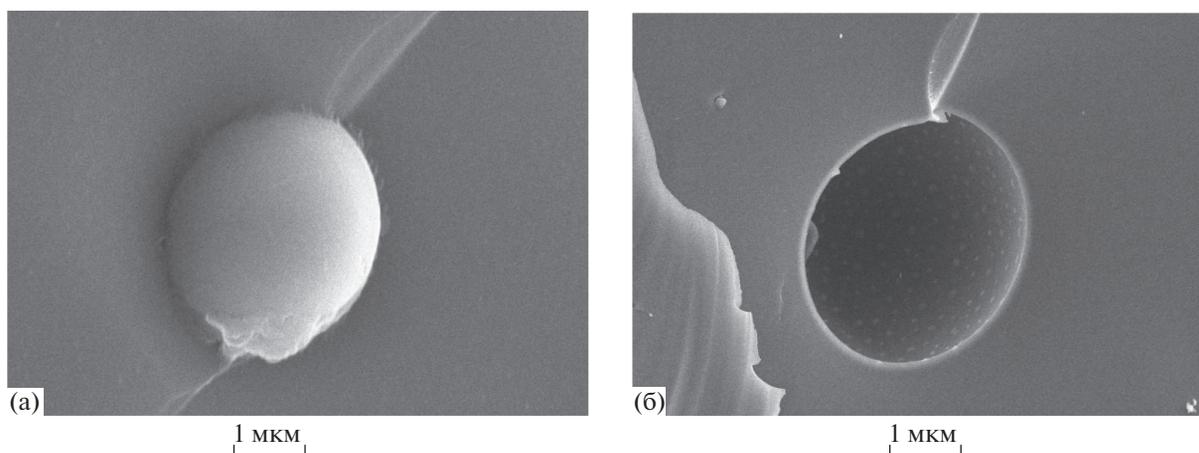


Рис. 12. Структура закаленного силикатного расплава системы  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--NaF}$  до (а), после выщелачивания водой (б).

концентрации  $\text{Li}^+$  в силикатном расплаве зависит от состава шихты и колеблется от 9 до 18.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано, что ликвационная плавка может быть использована для получения фторида лития из сподумена. Система  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--NaF}$  характеризуется широким полем двух несмешивающихся расплавов: силикатного и солевого. Количество  $\text{NaF}$  оказывает влияние на расширение поля ликвации расплавов. Показано, что  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaF}$  взаимодействуют с образованием двойной соли  $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$ , которая вступает в реакцию со сподуменом на стадии спекания. Солевой расплав является концентратором  $\text{Li}^+$ , который находится в нем в виде  $\text{LiF}$ . Содержание  $\text{Li}^+$  в солевом расплаве при разном составе шихты составляет от 6.0 до 10.8%, в силикатном расплаве — от 0.6 до 0.89 мас. %. Извлечение  $\text{Li}^+$  из сподумена в солевой расплав составляет 75%.

Данный способ переработки сподумена может оказаться привлекательным, поскольку при короткой технологической схеме конечным результатом является готовый продукт — фторид лития. Силикатный расплав, содержащий 0.60–0.89%  $\text{Li}^+$ , может быть использован в производстве керамики [17].

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-08-00017 А.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ignatiev V., Feynberg O., Kormilitsyn M. et al.* Molten Salt Actinide Recycler and Transforming System without and with Th–U Support: Fuel Cycle Flexibility and Key Material Properties // *Ann. Nucl. Energy*. 2014. V. 64. P. 408–420.
2. *Юсупов Т.С., Исупов В.П., Владимиров А.Г., Загорский В.Е. и др.* Исследование вещественного состава и разделимости минералов техногенного сырья // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2014. № 6. С. 144–150.
3. *Владимиров А.Г., Ляхов Н.З., Загорский В.Е., Макагон В.М. и др.* Литиевые месторождения сподуменовых пегматитов Сибири // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012. № 20. С. 3–20.
4. *Мелентьев Г.Б.* Литиевый потенциал России // *Редкие Земли*. 2016. Вып. 2(7). С. 150–163.
5. *Наумов А.В.* Литий: сверхвозможности суперметалла // *Редкие Земли*. 2016. Вып. 2(7). 2016. С. 140–149.
6. *Морозова Л.Н.* Колмозерское литиевое месторождение редкометалльных пегматитов: новые данные по редкоземельному составу (Кольский полуостров) // *Литосфера*. 2018. Т. 18. № 1. С. 82–98. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2018-18-1-082-098>
7. *Морозова Л.Н., Серов П.А., Кунакузин Е.Л., Борисенко Е.С. и др.* Кольский редкометалльный пегматитовый пояс: основные черты геологического строения // *Тр. Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. 2020. Т. 17. С. 374–378.
8. *Отроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. и др.* Литий, его химия и технология. М.: Атомиздат, 1960. С. 201.
9. *Плющев В.Е., Степин Б.Д.* Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. С. 407.
10. *Плющев В.Е.* Исследование взаимодействия минералов, содержащих редкие щелочные элементы, с солями и окислами в процессах спекания и сплавления. VI. О взаимодействии сподумена с сульфатом натрия // *Химия и хим. технология*. 1961. № 3. С. 463–470.
11. *Кулифеев В.К., Миклушевский В.В., Ватулин И.И.* Литий. М.: МИСИС, 2006. С. 126–127.
12. *Делицын Л.М.* Механизм ликвации в природных и технологических силикатно-солевых расплавах — концентраторах редких земель и ниобия. М.: ГЕОС, 2018. 408 с.
13. *Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972. С. 9.
14. *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
15. *Посытайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавокости солевых систем. Тройные системы. М.: Химия, 1977. С. 310–311.
16. *Посытайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавокости солевых систем. Многокомпонентные системы. М.: Химия, 1977. С. 67–70.
17. *Кичкайло О.В., Левицкий И.А.* Особенности структуры и свойств сподуменовой керамики, полученной методом шликерного литья // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2004. № 11. С. 34–38.