

УДК 546.05

СИНТЕЗ СИТАЛЛОВ ИЗ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ ЛИКВИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--NaF}$

© 2025 г. Н. Н. Клименко^{1, 2}, Р. В. Кулумбегов¹,
Л. М. Делицын^{1, *}, А. В. Воронина²

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

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
ул. Героев Панфиловцев, 20, Москва, 125480 Россия

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

Поступила в редакцию 28.11.2024 г.

После доработки 06.02.2025 г.

Принята к публикации 12.02.2025 г.

Охарактеризован отход переработки сподуменового концентрата, полученного из руды Кольского полуострова, проведена оценка его кристаллизационных свойств и установлена возможность получения стеклокристаллических материалов на его основе без использования традиционных природных ресурсов и с минимальным добавлением минерального сырья. На основе отхода переработки сподуменового концентрата с использованием технологии двухступенчатой термообработки получены ситаллы с физико-механическими свойствами, сопоставимыми с промышленными шлакоситаллами (плотность — 2.63 и 2.61 г/см³, микротвердость — 7.08 и 7.24 ГПа соответственно). Добавка SiO_2 и CaO к отходу переработки сподуменового концентрата позволяет изменить целевую кристаллическую фазу на анортит, что позволит повысить температурную устойчивость и огнестойкость ситалла. Установлено, что эффективным катализатором кристаллизации в исследуемой системе $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ является фтор в количестве 1–2 мас.%. По совокупности физико-механических свойств полученные ситаллы могут быть рекомендованы для производства строительных материалов.

Ключевые слова: сподумен, литий, стеклокристаллические материалы, кристаллизация, ситаллы

DOI: 10.31857/S0002337X25030096, **EDN:** LBTFTX

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время роль лития как компонента высокотехнологичных продуктов непрерывно возрастает. Наиболее динамично развивающейся областью применения лития является производство накопителей энергии — перезаряжаемых литий-ионных батарей, широко применяемых в портативной электронике и электрическом транспорте [1]. Соединения лития также используются в стекольной, эмалевой и керамической промышленности, консистентных смазках, фармацевтических продуктах или производстве алюминия [2]. Основные запасы лития в России оцениваются в 8 млн т, в том числе ~7.0 млн т в пегматитовых месторождениях Кольского полуострова и ~1 млн т в Восточно-Саянском регионе. Запасы сподуменовой руды Кольского полуострова локализованы в 3 месторождениях 30-километровой Воронья-Колмозерской жильной зоны редкометалльных пегматитов [3–5]. Необходимость промышленного освоения ли-

тийсодержащих месторождений продиктована потребностью в обеспечении экономической безопасности страны и снятия зависимости от импорта лития.

Основными промышленными методами извлечения лития из сподумена являются сернокислотный и щелочной. Тем не менее продолжают поиски альтернативных методов извлечения лития из сподумена. В работе [6] предложен метод выщелачивания лития из α -сподумена в течение 6 ч при 250°C с использованием 400 г/л NaOH и 50 мас.% CaO. Литий из раствора осаждался в виде Li_3PO_4 . Этот метод позволил достичь коэффициента извлечения лития 93%. Авторы работы [7] предложили новый процесс селективного извлечения лития из сподумена путем выщелачивания азотной кислотой под давлением при температуре 200°C. Углекислотное выщелачивание лития из β -сподумена под давлением 100 бар при температуре 200°C рассмотрено в работе [8]. Авторам удалось

извлечь 75% лития из исходного материала. В работе [9] при температуре 540°C инициируется процесс вскрытия сподумена с помощью NaF, при 600°C извлечение лития достигает 90%. Эффективный метод извлечения лития из α -сподумена, основанный на его спекании с NH_4HF_2 при достаточно умеренной температуре (157°C), предложен в работе [10]. Данный метод позволяет извлечь до 96% Li^+ из сподумена без его предварительной декрипитации, однако его недостатком является большой расход гидрофторида аммония (молярное отношение — 1 : 17.5). Предложен процесс нагрева сподумена для перехода из α - в β -фазу и отжига уже смешанного с серной кислотой β -сподумена в микроволновой печи [11]. Время обработки удалось сократить с 1 ч до 20 с, удельный расход энергии для извлечения сопоставимого количества лития составил 15.4 кДж вместо 10.4 МДж. Дополнительный размол использовался для снижения расхода серной кислоты. В работе [12] показана возможность извлечения лития из сподумена методом ликвационной плавки. В работе [13] рассмотрен процесс получения углекислого лития за счет спекания сподумена с органическими солями натрия.

Несмотря на большое разнообразие методов извлечения лития из сподумена, мало внимания уделяется утилизации отходов его переработки, что приводит к потерям важных природных ресурсов и загрязнению окружающей среды. В связи с этим возникает необходимость поиска решений эффективной утилизации отходов переработки лития.

Благодаря алюмосиликатному составу указанные отходы могут быть использованы в качестве основного сырья в стекольной и керамической промышленности для получения изделий строительного назначения, что способствует расширению сырьевой базы отрасли, снижению дефицита в строительных материалах и охране окружающей среды.

Авторы работы [14] показали, что основной областью применения пегматита является строительная промышленность, которая в значительной степени зависит от использования силикатного и алюмосиликатного сырья природного происхождения, такого как кремнезем, кварц, песок, глина, известняк и полевой шпат.

Частичная или полная замена природных ресурсов на отходы переработки дает экологические и экономические преимущества. Так, в работах [15, 16] отмечается возможность использования хвостов переработки сподумена и отходов производства стекловаты в производстве керамических изделий.

Таким образом, исследования, направленные на разработку технологии, оптимизацию составов и изучение свойств стеклокристаллических материалов на основе отходов горнодобывающей промышленности, являются актуальными.

Цель работы — оценить перспективы использования отходов переработки природного сподумена для получения стеклокристаллических материалов строительного назначения без использования или с низким уровнем использования первичных традиционных природных ресурсов. При создании предприятия по переработке сподуменовой руды полученные данные могут быть использованы для сокращения отходов производства соединений лития и получения новых стеклокристаллических материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом настоящего исследования является закаленный алюмосиликатный расплав (АСР) — отход переработки сподуменового концентрата ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, фракция <200 мкм) месторождения Васин Мыльк (Кольский полуостров), полученный ликвационной плавкой системы $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ – Na_2SO_4 – NaF [12]. Указанный АСР использовали в качестве основного компонента шихты для синтеза ситалла. Для дошихтовки использовали следующие реагенты: CaO (“ч.”, АО “Реахим”), ГОСТ 8677-76; SiO_2 (марка ВС-050-1, ООО “Инеско”), ГОСТ 14192-96; Na_2SiF_6 (АО “Реахим”), ГОСТ 87-66.

Ситалл синтезировали по традиционной “стекольной” технологии, включающей варку и выработку стекла с последующей двухстадийной термообработкой для обеспечения объемной кристаллизации. Варку стекла проводили в электрической печи в корундовых тиглях. С целью снижения улетучивания компонентов тигли с шихтой помещали в печь, предварительно разогретую до температуры 1450°C, и выдерживали 30 мин при температуре 1450°C. Затем выработывали расплавы стекол отливкой на металлическую плиту. Полученные образцы помещали в муфельную печь отжига, разогретую до 630°C, и выдерживали 30 мин при указанной температуре. Далее нагрев отключали, а образцы инерционно охлаждались в печи до комнатной температуры. Объемную кристаллизацию образцов проводили в муфельной печи ПМ-14М1П-1250Т при температуре первой ступени, близкой к температуре стеклования t_g (570–620°C), в течение 2 ч 30 мин и температуре второй ступени, близкой к температуре кристаллизации t_{cr} (900°C), в течение 6 ч.

Подготовку образцов к исследованиям проводили в соответствии с требованиями стандартов.

Шлифование и полирование монокристаллических образцов проводили на шлифовально-полировальной машине Hitech AP. Полировальный агент — суспензия на основе тонкодисперсного CeO_2 .

АСР, синтезированные стекла и ситаллы были охарактеризованы в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в рамках государственного контракта № 13.ЦКП.21.0009. Исследование морфологии поверхности, определение размеров фрагментов изображений и частиц, элементный анализ поверхности проводили на отполированных образцах методом СЭМ на приборе JSM 6510 LV + SSD X-MAX (JEOL, Япония).

Для оптимизации режима термообработки стекла и характеристики ситаллов использовали структурочувствительные свойства: плотность, микротвердость и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Плотность образцов определяли с помощью прибора “Сарториус” YDK 01 методом гидростатического взвешивания при комнатной температуре. Микротвердость отполированных образцов измеряли на микротвердометре HVS-1000 методом Виккерса. Измерение ТКЛР проводили на плоскопараллельных отожженных образцах цилиндрической формы на вертикальном кварцевом dilatометре ДКВ-4 в интервале температур от 20 до 500°C.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М с CuK_α -излучением. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проводилась на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter NETZSCH с использованием платиновых тиглей в атмосфере аргона. Определение концентрации главных оксидов и некоторых микроэлементов в пробах выполнено методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (XRF) после их прокаливании при 1150°C для выжигания углерода на вакуумном спектрометре последовательного действия с дисперсией по длине волны (модель Axios mAX

DY5530 производства компании PANalytical). Анализ выполнен по методике НСАМ ВИМС 439-РС, обеспечивающей получение результатов III категории точности количественного анализа по ОСТ РФ 41-08-205-04. Концентрацию лития определяли с помощью пламенно-фотометрического анализатора ПФА-378.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация алюмосиликатного расплава. На первом этапе работы охарактеризовали химический и фазовый состав АСР и оценили его кристаллизационные свойства.

Химический состав АСР (табл. 1, образец 1) представлен в основном оксидами кремния SiO_2 (55.50%), алюминия Al_2O_3 (20.02%), натрия Na_2O (16.92%) и лития Li_2O (1.42%).

Структура закаленного АСР представляет собой опалесцирующее стекло с фазовым разделением — ликвацией (рис. 1). Присутствие ликвирующей фазы в виде мелких капель (диаметр — 0.1–3 мкм, реже — до 100–200 мкм) солевого расплава, вероятно, связано с его ограниченной растворимостью в высоковязкой силикатной матрице и существенным различием в плотности. По данным РФА можно предположить, что солевой расплав представлен фторидом лития (рис. 2). Аморфная структура исследуемого АСР (рис. 2) является преимуществом для получения стекла и стеклокристаллического материала на его основе, так как предполагает более низкие температуры синтеза.

По данным термического анализа АСР (рис. 3) установлена его температура стеклования $t_g = 566^\circ\text{C}$. Экзотермические эффекты в исследуемом температурном диапазоне отсутствуют. Эндотермический эффект при 630°C, предположительно, обусловлен плавлением солевых капель в составе солевого расплава.

Таким образом, исследуемый отход переработки, полученный при извлечении лития из сподумена методом ликвационной плавки,

Таблица 1. Составы ситалловых стекол

Образец	Основные компоненты, мас.%									
	Li_2O	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	SO_3	F
1	1.42	16.92	20.02	55.50	0.55	0.07	0.32	0.95	1.61	2.41
2	0.48	5.75	6.81	62.87	0.19	22.02	0.11	0.32	0.55	0.82
3	0.57	6.77	8.01	56.20	0.22	26.03	0.13	0.38	0.64	0.96

Примечание. 1 — АСР, 2 — 34АСР/44 SiO_2 /22CaO, 3 — 40АСР/34 SiO_2 /26CaO.

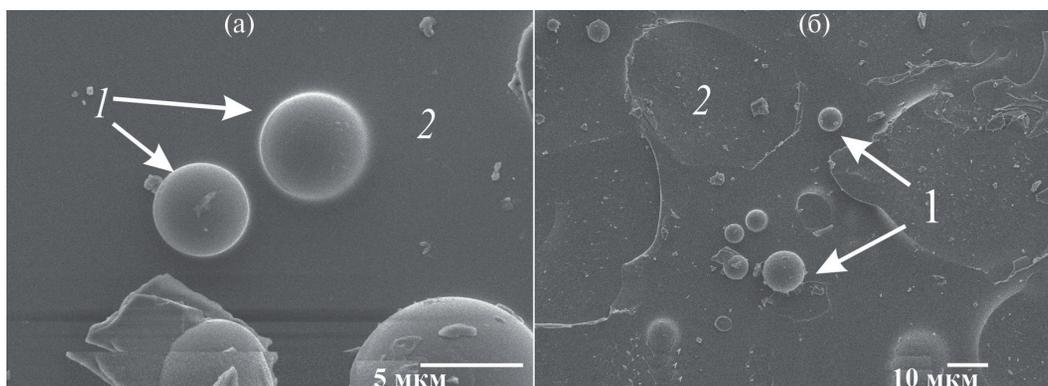


Рис. 1. Структура закаленного АСР, полученного в результате ликвационной плавки системы $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--NaF}$: 1 — солевые капли, 2 — стеклянная матрица.

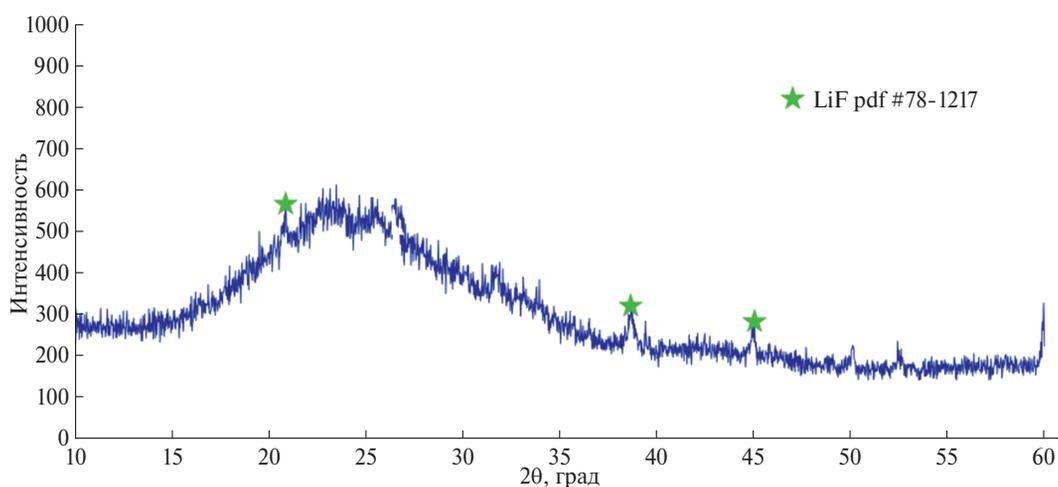


Рис. 2. Рентгенограмма АСР.

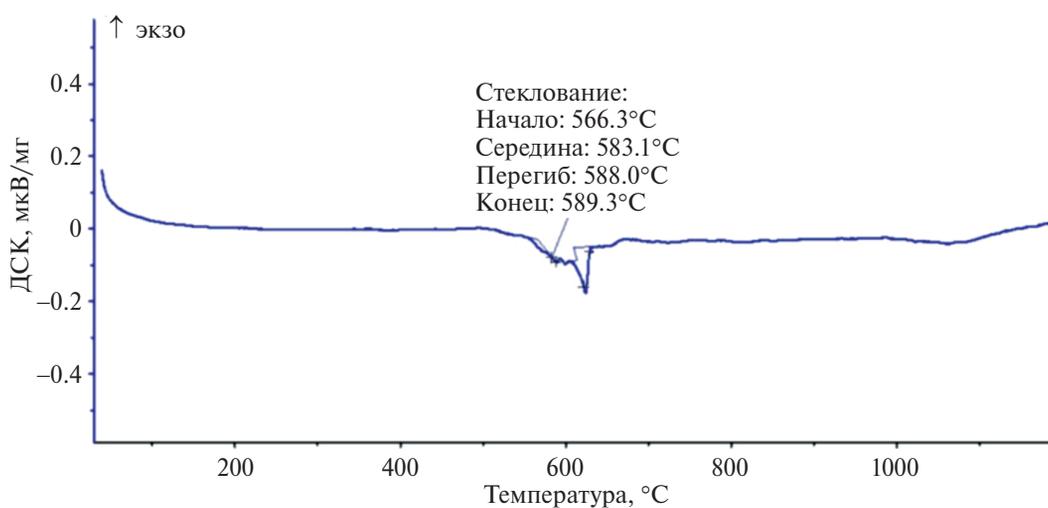


Рис. 3. ДСК-кривая АСР (скорость нагрева — 10 °С/мин).

Наименьшей вязкостью при выработке обладало стекло состава 40АСР/34SiO₂/26CaO. Это стекло хорошо проварено и не имеет видимых включений, что соответствует требованиям, предъявляемым к ситалловым стеклам.

Методом ДСК установлена температура стеклования полученных образцов стекол (рис. 6). Перегиб, возникающий в интервале 560–612°C, соответствует температуре стеклования. Экзотермические пики в области 747–890°C указывают на протекание кристаллизации, наличие которой необходимо для дальнейшей ситаллизации. Острый и узкий пик кривой АСР говорит о том, что происходит объемная кристаллизация. Размытый пик кривой 34АСР/44SiO₂/22CaO, вероятнее всего, указывает на поверхностную кристаллизацию.

С целью предварительной оценки склонности стекла к кристаллизации рассчитали параметр Хрубе [19]: $\Delta t = t_x - t_g$, где t_g — температура начала стеклования, t_x — температура начала экзотермического эффекта. Стекло обладает низкой склонностью к кристаллизации если $\Delta t > 170^\circ\text{C}$.

Согласно рассчитанному критерию Хрубе, наибольшей склонностью к кристаллизации обладает состав 40АСР/34SiO₂/26CaO. Значение $\Delta t < 170^\circ\text{C}$ может указывать на опасность кристаллизации стекла во время выработки и формования.

Рентгенограммы образцов стекол на основе АСР приведены на рис. 7. Полная рентгено-

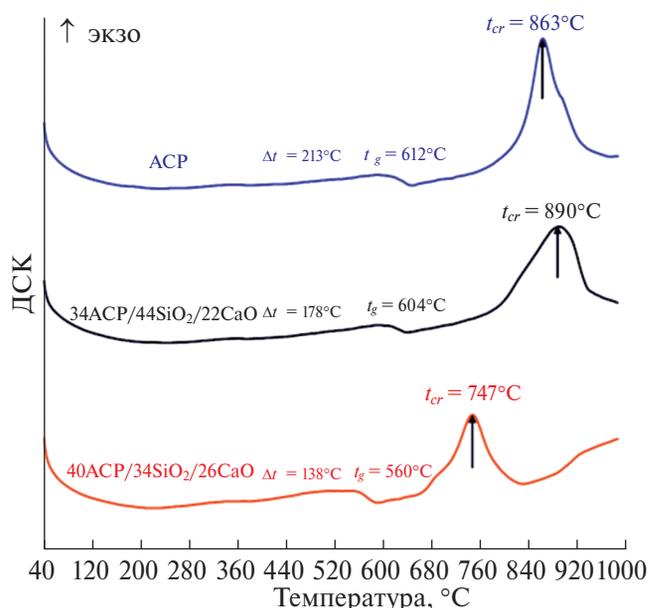


Рис. 6. ДСК-кривые полученных стекол (t_g — температура стеклования, t_{cr} — температура кристаллизации, Δt — параметр Хрубе (разница между температурой начала кристаллизации и температурой начала стеклования), скорость нагрева — $10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

аморфность синтезированных стекол указывает на возможность их использования для получения стеклокристаллических материалов.

Физико-механические свойства полученных стекол приведены в табл. 2.

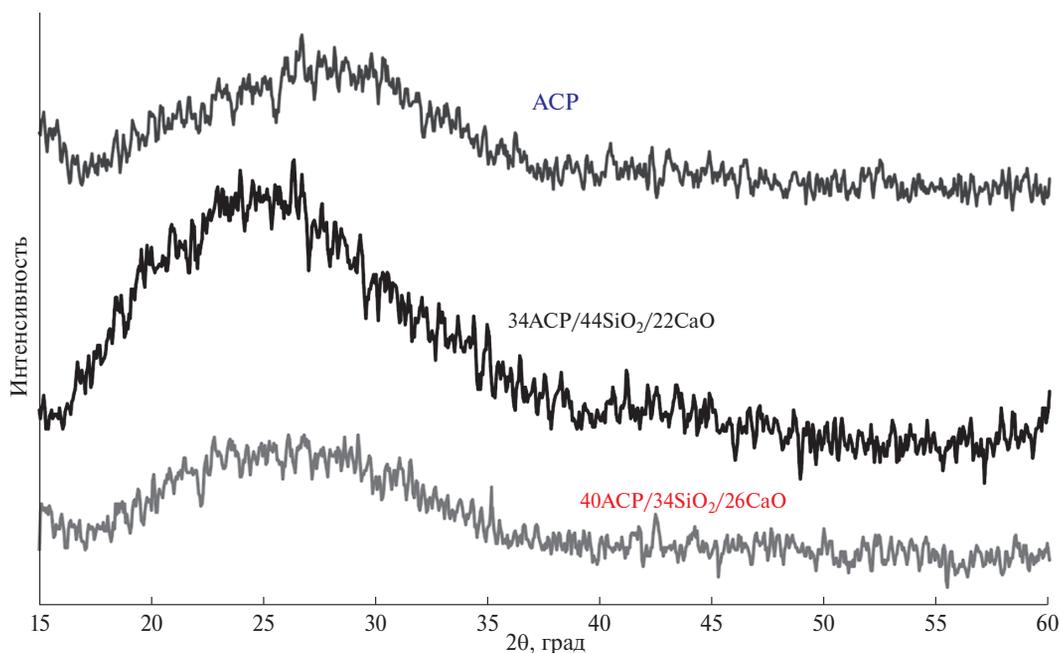


Рис. 7. Рентгенограммы стекол из АСР с модификаторами.

Таблица 2. Сравнение физико-механических свойств синтезированных стекол с промышленными материалами

Материал	ТКЛР $\alpha \times 10^7, \text{K}^{-1}$ (20–500°C)	Микротвердость, ГПа	Плотность, г/см ³
АСР	95.89	6.54	2.44
34АСР/44SiO ₂ /22CaO	83.14	6.83	2.59
40АСР/34SiO ₂ /26CaO	87.93	6.70	2.67
Листовое стекло	95	5.4–5.7	2.5–2.6
Кварцевое стекло	5	9.4	2.21
Шлакоситаллы	65–85	5.7–.5	2.5–2.65

Ситаллы. Для получения объемной кристаллизации, мелкокристаллической структуры и высокого содержания кристаллической фазы в структуре ситалла используют катализаторы кристаллизации. Известно, что в кальциевоалюмосиликатной системе одним из эффективных катализаторов кристаллизации является фтор, эффективное количество которого устанавливается эмпирическим путем [17, 20, 21]. В данной работе содержание фтора варьировали от 1 до 3 мас. %.

Внешний вид стекол, сваренных с добавлением фтора, представлен на рис. 8. Все образцы стекол, полученных из АСР с добавкой фтора, закристаллизовались в процессе формования и охлаждения (рис. 8а), что делает их непригодными для получения ситаллов. В серии стекол состава 34АСР/44SiO₂/22CaO только состав с 1% фтора сохранил прозрачность, поэтому он является перспективным для дальнейшей ситаллизации (рис. 8б). В серии стекол состава 40АСР/34SiO₂/26CaO по внешнему виду для дальнейшей ситаллизации подходят составы с 1 и 2% (рис. 8в). Составы с признаками фазового разделения (глушение, кристаллизация) были отбракованы. На электронных микрофотогра-

фиях образца 40АСР/34SiO₂/26CaO хорошо видно (рис. 9), как при увеличении добавки фтора появляются кристаллические фазы.

Чтобы оценить кристаллизационные свойства и определить характеристические температуры, были сняты термограммы для серий стекол 34АСР/44SiO₂/22CaO (рис. 10) и 40АСР/34SiO₂/26CaO (рис. 11) с добавкой фтора.

Температуры первой и второй ступеней термообработки (табл. 3) выбирались по данным ДСК вблизи температур стеклования и кристаллизации соответственно. Время выдержки на стадии зародышеобразования (первая ступень — t_1) и на стадии кристаллизации (вторая ступень — t_2) выбрано с учетом данных [17] для шлаковых стекол.

Исследование структуры и свойств синтезированных ситаллов. Во всех полученных образцах ситаллов наблюдалась объемная кристаллизация. По данным РФА (рис. 12), основные кристаллические фазы в структуре ситалла представлены анортитом (CaAl₂Si₂O₈) и куспидином (Ca₄Si₂O₇F₂).

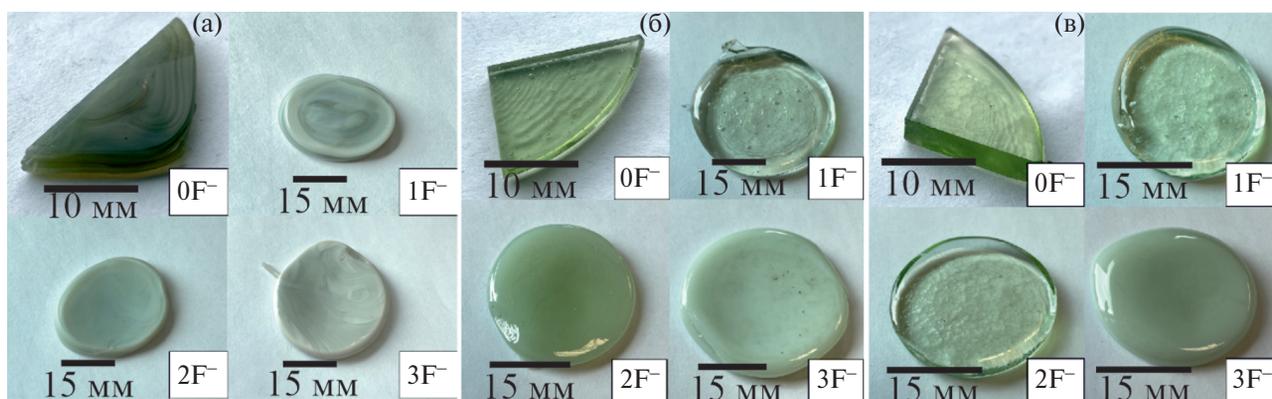


Рис. 8. Внешний вид стекол с содержанием 0–3 мас.% фтора: а — АСР, б — 34АСР/44SiO₂/22CaO, в — 40АСР/34SiO₂/26CaO.

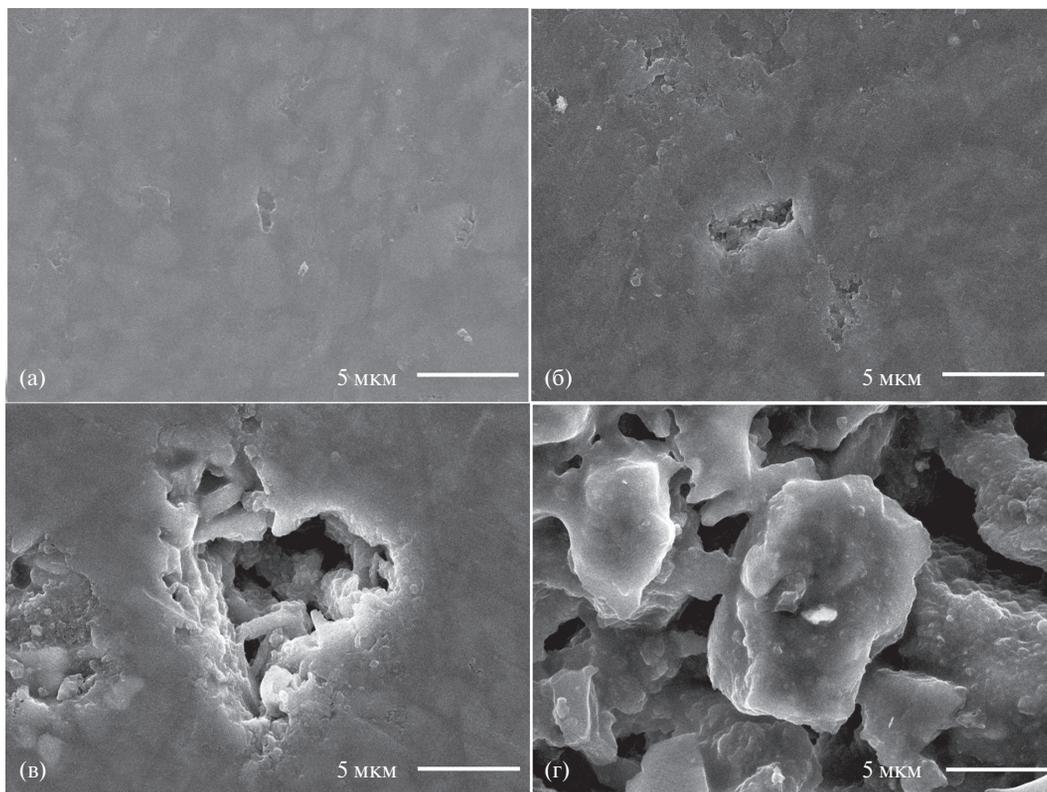


Рис. 9. Фотографии микроструктуры стекла состава 40АСР/34SiO₂/26СаО с добавлением 0 (а), 1 (б), 2 (в), 3 мас.% фтора (г).

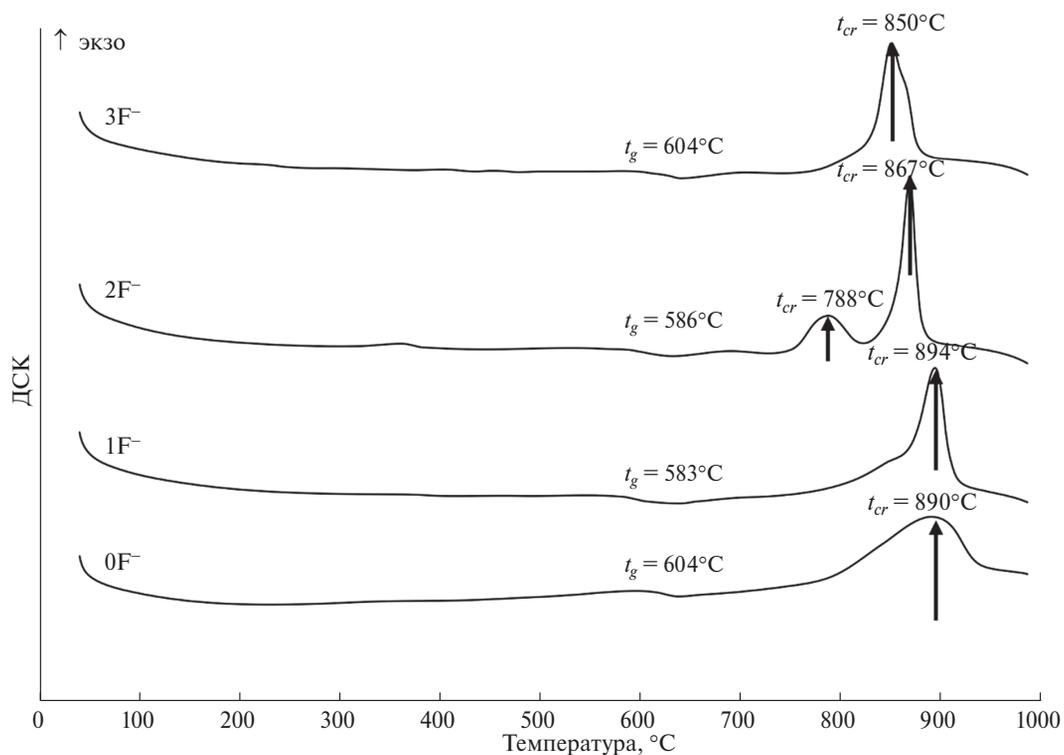


Рис. 10. ДСК-кривые стекол состава 34АСР/44SiO₂/22СаО с содержанием 0–3 мас.% фтора (скорость нагрева – 10°С/мин).

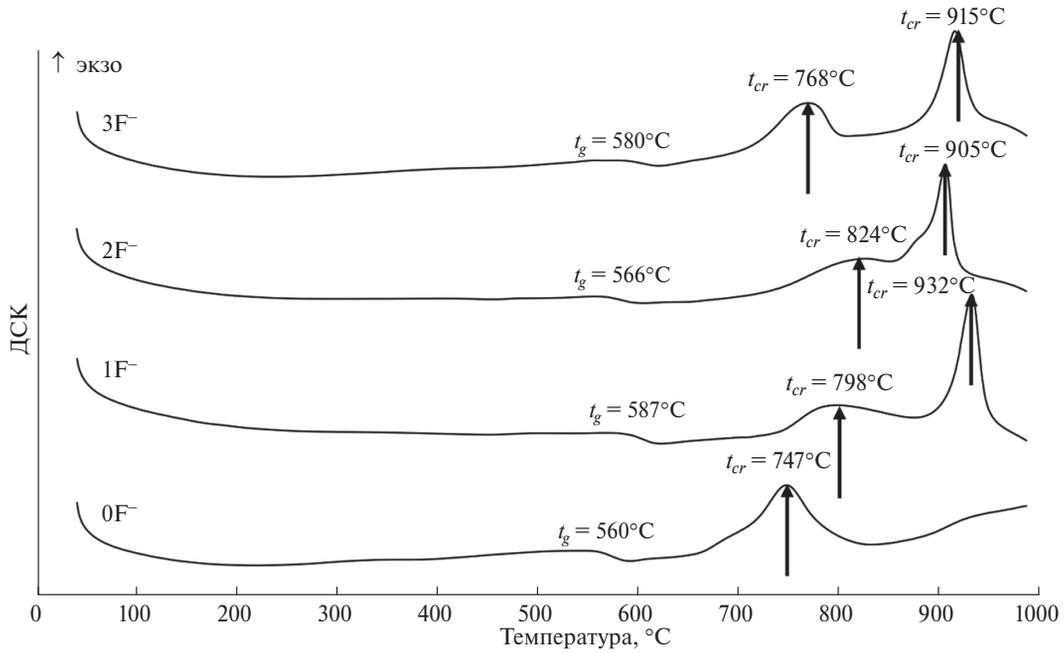


Рис. 11. ДСК-кривые стекол состава 40ACP/34SiO₂/26CaO с содержанием 0–3 мас.% фтора (скорость нагрева — 10 °C/мин).

Таблица 3. Режим термообработки стекла (время выдержки: при t₁ – 2.5 ч, при t₂ – 6ч)

Состав стекла	t _{варки} , °C	t ₁ , °C	t ₂ , °C
34ACP/44SiO ₂ /22CaO/1F	1450	580	900
		585	
		590	
40ACP/34SiO ₂ /26CaO/2F	1450	560	900
		565	
		570	

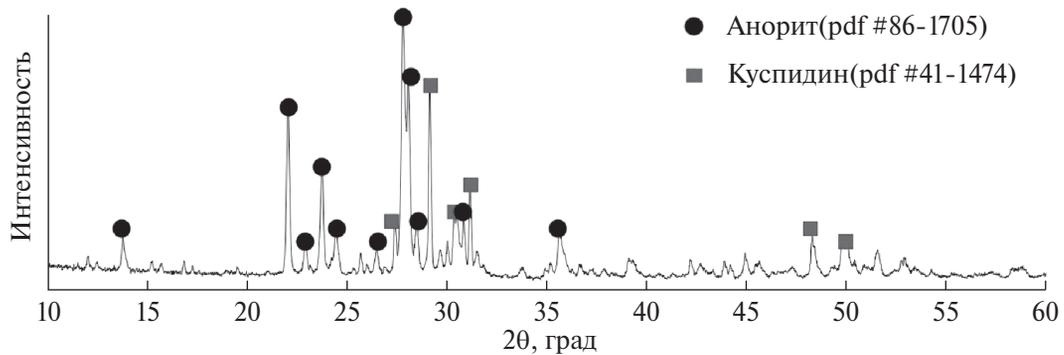


Рис. 12. Дифрактограмма ситалла состава 34ACP/44SiO₂/22CaO/1F.

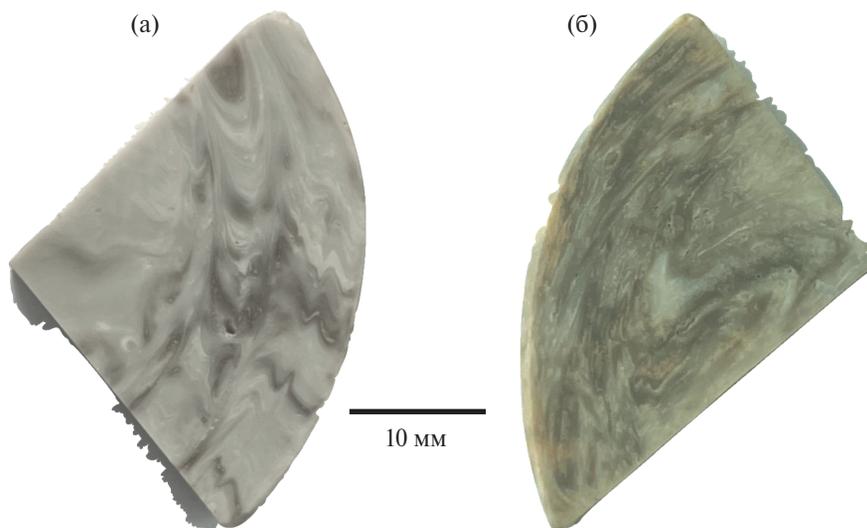


Рис. 13. Внешний вид ситаллов: а — 34АСР/44SiO₂/22СаО/1F, б — 40АСР/34SiO₂/26СаО/2F.

Таблица 4. Сравнительная характеристика физико-механических свойств синтезированных ситаллов и некоторых строительных материалов [17, 22]

Стеклокристаллические материалы	Микротвердость, ГПа		Плотность, г/см ³	
	стекло	ситалл	стекло	ситалл
34АСР/44SiO ₂ /22СаО/1F	6.83	7.08	2.59	2.63
40АСР/34SiO ₂ /26СаО/2F	6.70	7.24	2.67	2.61
Шлакоситаллы	7.0–10.5		2.64–2.95	
Фарфор	5.0–5.5		2.4–2.5	
Базальт	4.9–5.8		2.9	

Образцы имеют мрамороподобный рисунок, что может быть преимуществом при использовании ситаллов в качестве облицовочных материалов (рис. 13).

Методом гидростатического взвешивания не удалось зафиксировать существенного изменения плотности образцов после кристаллизации. В то же время их микротвердость увеличилась (табл. 4).

По результатам определения микротвердости была установлена оптимальная температура первой ступени термообработки — 585°С (рис. 14). Максимальное значение микротвердости свидетельствует об образовании наибольшего числа зародышей кристаллов при этой температуре. Полученные значения физико-механических свойств синтезированных ситаллов сравнимы со свойствами известных материалов и их аналогов, применяемых в строительной промышленности, что свидетельствует о перспективности

использования отходов переработки сподуменовой руды для получения строительных материалов.

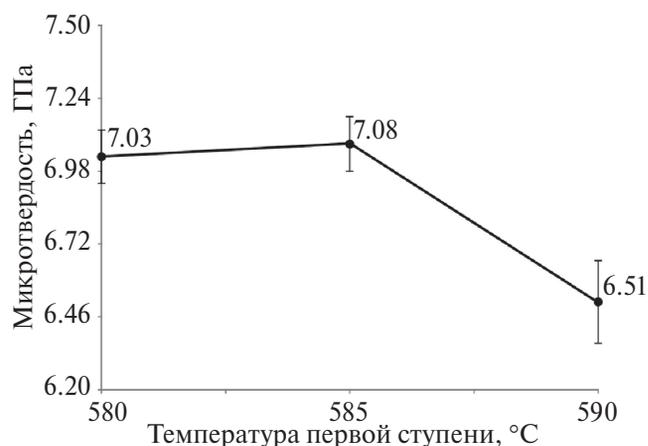


Рис. 14. Зависимость микротвердости ситалла (34АСР/44SiO₂/22СаО/1F) от температуры первой ступени термообработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано, что АСР, образующийся в результате извлечения лития из сподумена методом ликвационной плавки, может быть использован для получения стеклокристаллических материалов. Дошихтовка АСР оксидами кремния и кальция позволяет синтезировать технологичные ситаллы с приемлемыми температурами варки стекла и последующей кристаллизацией. Использование 1–2% фтора в качестве катализатора позволяет добиться объемной мелкокристаллической кристаллизации, обуславливающей высокие физико-механические свойства.

Методом РФА установлено, что основными кристаллическими фазами в ситалле являются анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) и куспидин ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$), наличие которых предполагает повышенную температурную устойчивость и огнестойкость ситалла. Полученные ситаллы по своим физико-механическим свойствам сопоставимы с промышленными строительными материалами. По совокупности физико-механических свойств полученные ситаллы могут быть рекомендованы для наружной и внутренней облицовки, отделки стен, перегородок, колонн и полов зданий и сооружений, в том числе в условиях высокой влажности воздуха.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-00269-25-00).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song Y., Zha Z. Recovery of Lithium From Spent Lithium-Ion Batteries Using Precipitation and Electrolysis Techniques // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 206. P. 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.022>
2. Martin G., Rentsch L., Höck M., Bertau M. Lithium Market Research — Global Supply, Future Demand and Price Development // Energy Storage Mater. 2017. V. 6. P. 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.11.004>
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. Морозова Л.Н. Колмозерское литиевое месторождение редкометалльных пегматитов: новые данные по редкоэлементному составу (Кольский полуостров) // Литосфера. 2018. Т. 18. № 1. С. 82–98.
5. 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. <https://doi.org/10.31241/FNS.2020.17.071>
6. Song Yu., Zhao T., He L., Zhao Zh., Liu X. A Promising Approach for Directly Extracting Lithium from α -Spodumene by Alkaline Digestion and Precipitation as Phosphate // Hydrometallurgy. 2019. V. 189. 105141. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105141>
7. Zhou H., Cao Zh. et al. Selective and Efficient Extraction of Lithium from Spodumene Via Nitric Acid Pressure Leaching // Chem. Eng. Sci. 2024. V. 287. 119736. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.119736>
8. Alhadad M.F., Oskierski H.C., Johannes Ch. et al. Pressure Leach of β -Spodumene with Carbonic Acid: Weak Acid Process for Extraction of Lithium // Miner. Eng. 2023. V. 204. 108398. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108398>
9. Gustavo D.R., Resentera A.C. et al. Efficient Extraction of Lithium from β -Spodumene by Direct Roasting with NaF and Leaching // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 150. P. 320–326. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.08.009>
10. Resentera A.C., Marcelo R.E., Rodriguez M.H. Low-temperature Lithium Extraction from α -Spodumene with NH_4HF_2 : Modeling and Optimization by Least Squares and Artificial Neural Networks // Chem. Eng. Res. Des. 2021. V. 167. P. 73–83. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.12.023>
11. Nasim Kh., Salakjani P.S., Nikoloski A.N. Acid Roasting of Spodumene: Microwave Vs. Conventional Heating // Miner. Eng. 2019. V. 138. P. 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.05.003>
12. Делицын Л.М., Кулумбегов Р.В., Синельщиков В.А., Попель О.С., Сульман М.Г. Ликвационная плавка системы $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--NaF}$ как метод получения фторида лития // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 10. С. 1101–1110. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22100062>
13. Кулумбегов Р.В., Делицын Л.М., Беляев И.А., Клименко Н.Н., Тарасенко А.Б., Попель О.С. Извлечение лития из β -сподумена методом ионного обмена в расплавах солей натрия // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 951–956. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23080092>
14. Буравчук Н.И., Гурьянова О.В. Использование техногенного сырья в производстве неметаллических строительных материалов // Изв. вузов. Северо-

- Кавказский регион. Технические науки. 2015. № 1 (182). С. 111–117.
15. *Lemounga P.N., Yliniemi J., Ismailov A. et al.* Spodumene Tailings for Porcelain and Structural Materials: Effect of Temperature (1050–1200°C) on the Sintering and Properties // *Miner. Eng.* 2019. V. 141. 105843.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105843>
16. *Lemounga P.N., Yliniemi J., Ismailov A. et al.* Recycling Lithium Mine Tailings in the Production of Low Temperature (700–900°C) Ceramics: Effect of Ladle Slag and Sodium Compounds on the Processing and Final Properties // *Constr. Build. Mater.* 2019. V. 221. P. 332–344.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.078>
17. *Павлушкин Н.М.* Основы технологии ситаллов. М.: Стройиздат, 1979. 164 с.
18. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1056 с.
19. *Hrubý A.* Evaluation of Glass-Forming Tendency by Means of DTA // *Czech. J. Phys. B.* 1972. V. 22 (11). P. 1187–1193.
20. *Zhao Y., Chen D.F., Bi Y.Y. et al.* Preparation of Low Cost Glass-Ceramics from Molten Blast Furnace Slag // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. № 3. P. 2495–2500.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.018>
21. *Luo Zh., He F., Zhang W. et al.* Effects of Fluoride Content on Structure and Properties of Steel Slag Glass-Ceramics // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 242. 122531.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122531>
22. *Felippi de Lima L., Zorzi J.E., Cruz R.C.D.* Basaltic Glass-Ceramic: a Short Review // *Bol. Soc. Esp. Cerám.* 2022. V. 61. P. 2–12.
<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.07.005>