

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

ISSN 2224-5278

Volume 2, Number 416 (2016), 112 – 118

## ANALYSIS OF TECHNOLOGY EXTRACTION LITHIUM FROM NATURAL BRINE

S. M. Kan, E. Zh. Murtazin, R. B. Isabekov, O. A. Kalugin

LLP «Institute of Hydrogeology and Geoecology named after U. M. Akhmedsafin», Almaty, Kazakhstan

**Keywords:** natural brines, extraction technology, lithium.

**Abstract.** Conducted analysis content of rare elements in brines and technologies used for extraction them.

Shown that of the rare metals to commonly used refers lithium. Identified raw resources lithium in the world are estimated at 13 million tons with the volume global consumption of ~ 65 thousand tons. Thus 22% of proven reserves of lithium are concentrated in pegmatite ores and 78%- in different types hydro-mineral resources.

Annual consumption of lithium products worldwide reached 29.5 thousand tons in the carbonate basis. Half of the produced lithium carbonate consumes aluminum industry, second half – glass, enamel and ceramic industry. Approximately fourth part lithium products is used in the form of hydroxide, about 90% of which is consumed on the production of multi-purpose consistent greases.

In Kazakhstan availability of brines in arid regions of the Northern Aral Sea makes possible industrial production and processing of lithium raw material. Offset global production of raw materials by pegmatite sources to of bittern powder due to significantly lower their receipt expenses on open accumulations of mineral salts. When organizing their extraction in the country account of this factor would have important implications.

Currently are developed a number of technological schemes of processing industrial brines of hydrocarbon deposits to obtain a lithium products. For extract lithium may be applied sorption, extraction, and electrocoagulation.

It was noted that the most perspective for industrial realization offered by a method chemisorption on active aluminum hydroxide. Determinative factors for use chemisorption of lithium are availability feed stock (aluminum salts) and simplicity technological process.

УДК 661.1/6; 661.8/9

## АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ

С. М. Кан, Е. Ж. Муртазин, Р. Б. Исабеков, О. А. Калугин

ТОО «Институт гидрогеологии и геоэкологии им. У. М. Ахмедсафина», Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** природные рассолы, технологии извлечения, литий.

**Аннотация.** Проведен анализ содержания редких элементов в рассолах и технологий, применяемых для их извлечения.

Показано, что из редких металлов к широко используемым относится литий. Идентифицированные сырьевые ресурсы лития в мире оцениваются в 13 млн. т при объеме мирового потребления ~65 тыс. т. При этом 22 % подтвержденных запасов лития сосредоточены в пегматитовых рудах, а 78 % – в различных видах гидроминерального сырья.

Годовое потребление литиевой продукции в мире достигло 29,5 тыс.т в карбонатном исчислении. Половину производимого карбоната лития потребляет алюминиевая промышленность, вторую половину – стекольная, эмалевая и керамическая отрасли. Приблизительно четвертая часть литиевой продукции используется в виде гидроксида, около 90% которого расходуется на производство многоцелевых консистентных смазок.

В Казахстане наличие рапы в засушливых районах Северного Приаралья делает возможными промышленную добычу и переработку литиевого сырья. Смещение мировой добычи сырья от пегматитовых источников к раповым обусловлено существенно низкими издержками их получения на открытых скоплениях минеральных солей. При организации их добычи в республике учет этого фактора имел бы важное значение.

В настоящее время разработан ряд технологических схем переработки промышленных рассолов месторождений углеводородного сырья с получением литиевых продуктов.

Для извлечения лития возможно применение сорбции, электрокоагуляции и экстракции. Отмечено, что наиболее перспективным для промышленной реализации представляется метод хемосорбции на активном гидроксиде алюминия. Определяющими факторами для применения хемосорбции лития являются доступность исходного сырья (соли алюминия) и простота технологического процесса.

Известно, что в настоящее время в природных водах сосредоточено до 78% мировых запасов лития [1], 40% – рубидия, 35% – цезия. Бром извлекается в промышленном масштабе только из природных вод, т.к. не образует больших скоплений своих минералов, равно как и йод, мировая добыча которого из природных вод составляет 80-85%. В нефти обнаружено более 60 микроэлементов [2-7], а в попутных пластовых водах, представленных в основном рассолами, в промышленных масштабах содержатся хлористый натрий, хлористый кальций, другие соли и редкие элементы, такие как литий, стронций, цезий, рубидий, йод, бром, бор и др. [8-11]. Вопрос извлечения этих редких микроэлементов и их соединений в настоящее время приобрел значительную актуальность.

Важным преимуществом подземных вод, как сырьевого источника редких элементов, является низкая себестоимость продукта, так как подземные воды – полноценное сырье, отдельные их геохимические типы обладают сравнительно высокой технологичностью, эксплуатация водных месторождений редких элементов не требует дорогостоящих горных разработок. Поэтому в большинстве стран (США, Италия, Израиль, Япония, Новая Зеландия, Исландия, Австралия и др.) постоянно и планомерно ведутся технологические исследования для разработки методов извлечения этих элементов из конкретных геохимических типов природных вод.

Целесообразность и экономическая эффективность переработки гидроминерального сырья подтверждается длительной добычей во многих странах лития, йода, брома, калия. Например:

– в США из рассолов оз. Сирлз-Лейк (штат Калифорния) с минерализацией около 430 г/л, с максимальным содержанием Li – 81 мг/кг, K – 26 г/кг, B – 4 г/кг, Br – 860 мг/кг производят соду, сульфат натрия, хлорид калия, бром, бромистый натрий, буру, борную кислоту, фосфорную кислоту, карбонат лития, фосфат лития. Из рассолов оз. Сильвер-Пик с минерализацией 180 г/л производят карбонат лития и целый ряд других соединений, а из рассолов Большого соленого озера с минерализацией 310 г/л производят сульфаты калия, натрия, хлориды магния, натрия и лития.

– в Италии основным источником бора является парогидротермы Лардерелло. Из них извлекают буру, борную кислоту, аммиачные и карбонатные продукты. Общий объем – 4400 т борной кислоты и 4–5 тыс. т буры.

– в Израиле из рассолов Мертвого моря (минерализация 300–320 г/л) извлекают хлористый калий, бромидные продукты и намереваются извлекать LiCl (запасы LiCl – 17,5 млн т).

– в Китае промышленные природные воды (особенно рассолы озер) используют для извлечения редких щелочных элементов и бора.

– в Японии для этой же цели используют парогидротермы.

– на территории бывшего СССР йод из природных вод добывали на следующих заводах: Бакинском йодном, Ново-Нефтечалинском йодобромном (Азербайджан), Челекенском химическом, Небид-Дагском йодном (Туркмения), Троицком йодном и в Уральском ПО «Галоген» (Россия) [11-14].

Из редких металлов к широко используемым относится литий. Идентифицированные сырьевые ресурсы лития в мире оцениваются в 13 млн. т при объеме мирового потребления ~65 тыс. т. При этом 22 % подтвержденных запасов лития сосредоточены в пегматитовых рудах, а 78 % – в различных видах гидроминерального сырья. Открытие и разработка в 90-х годах прошлого века богатейшего месторождения литиевой рапы в Чили произвели коренной переворот на рынке литиевой продукции. Подземные рассолы становятся во всем мире доминирующим сырьем для

производства  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  из-за более низких издержек по сравнению с получением карбоната лития из твердой руды [1].

Основные области применения лития – ядерная энергетика, электролиз алюминия. Добавки карбоната лития (2,5–3,5 кг  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на 1 кг Al) позволяют снизить температуру плавления электролита, уменьшить расход анода и криолита, сократить расход электроэнергии и себестоимость металла. Добавки лития применяются в производстве стекла для катодно-лучевых трубок, телевизионных кинескопов, стекла с электроизоляционными свойствами, светочувствительных, легкоплавких и других специальных стекол [15]. В цветной и черной металлургии металлический литий и его сплавы с кремнием и кальцием применяются в качестве активного раскислителя, десульфуризатора и дегидрирующего агента. Введение в металлы и сплавы небольших количеств лития в качестве легирующей добавки улучшает их эксплуатационные характеристики. В авиации и в военной технике широко применяются литиевые консистентные смазки.

Значительные количества металлического лития и металлоорганических соединений используют в качестве катализаторов при синтезе каучука и других органических соединений. Сплавы лития с серебром и золотом, а также медью являются очень эффективными припоями. Сплавы лития с магнием, скандием, медью, кадмием и алюминием – новые перспективные материалы в авиации и космонавтике (из-за их лёгкости). На основе алюмината и силиката лития создана керамика, затвердевающая при комнатной температуре и используемая в военной технике, металлургии, и, в перспективе, в термоядерной энергетике. Огромной прочностью обладает стекло на основе литий-алюминий-силиката, упрочненное волокнами карбида кремния. Литий очень эффективно упрочняет сплавы свинца и придает им пластичность и стойкость против коррозии.

Как показывает прогноз, в дальнейшем ежегодный прирост потребления лития особенно быстро будет обеспечиваться за счет новых перспективных областей: в производстве алюминий-литиевых сплавов, химических источников тока, в топливных элементах урановых ядерных реакторов и в термоядерной энергетике. Основной объем производства и потребления стратегически важного лития приходится на США. В результате переработки рапы литий извлекается попутно с добычей поташа, буры и других солей.

В СНГ наиболее крупными являются следующие месторождения лития: Завитинское в Забайкалье, Липовское на Урале, Калбинское в Восточном Казахстане, Туркестанское в Средней Азии, Вознесенское и Пограничное в Приморском крае (Россия).

В Казахстане наличие рапы в засушливых районах Северного Приаралья делает возможными промышленную добычу литиевого сырья и его переработку. Смещение мировой добычи сырья от пегматитовых источников к раповым обусловлено существенно низкими издержками их получения на открытых скоплениях минеральных солей. При организации их добычи в республике учет этого фактора имел бы важное значение. Развитие алюминиевой отрасли и аккумуляторного производства перспективны для организации всего литиевого цикла [16].

К низким промышленным концентрациям относится содержание лития больше 10 мг/л. Такие концентрации содержат попутные воды ряда месторождений нефти и газа Прикаспийской впадины и полуострова Мангышлак.

В настоящее время разработан ряд технологических схем переработки промышленных рассолов месторождений углеводородного сырья с получением литиевых продуктов. Рассмотрим некоторые из них

Для извлечения лития возможно применение сорбции, электрокоагуляции и экстракции. Изучение сорбции проводилось на синтетических неорганических сорбентах на основе двуокиси титана и марганца (ИСМ-1, ИСМ-1А, ИМСА-1). Однако в промышленном масштабе метод не нашел применения из-за низких кинетических показателей процесса в сочетании с малой емкостью сорбента.

Самым простым и технологичным приемом легко воспроизводимым в промышленном масштабе оказалось извлечение лития из рассолов с использованием селективных обратимых сорбентов [17-18].

Таким образом, вместо естественного концентрирования рассолов хлоридного (сульфатно-хлоридного) натриевого типа, широко распространённого в промышленной практике США и Чили, сорбционное обогащение растворов хлоридом лития является единственным приёмом для

промышленной переработки рассолов с преобладающим фоном  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  и показателем  $R$  равным 120–400 и выше, распространённых в России и Китае.

Наилучшие показатели имеют сорбенты, полученные на основе дефектных форм  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ДГАЛ-С), которые устойчивы в рассолах с низким показателем pH. На основании проведённых исследований были синтезированы ёмкие обратимые сорбенты на основе ДГАЛ-С, легко гранулируемые и эффективные для масштабного промышленного использования [19–23]. На их основе разработана технология и аппаратное оформление процесса промышленного производства литиевых продуктов из гидроминерального сырья практически любого самого сложного состава [24]. Сорбция лития в форме  $\text{LiCl}$  с использованием ДГАЛ-С из природных рассолов осуществляется при температурах близких к комнатной, что минимизирует затраты на его нагрев. Десорбция  $\text{LiCl}$  из насыщенного сорбента осуществляется пресной водой при температуре 20–40 °С с получением в качестве продукта раствора  $\text{LiCl}$  (10 г/л) с небольшим содержанием примесей. Для промышленного использования гранулированных сорбентов на основе ДГАЛ-С были созданы сорбционно-десорбционные установки с использованием колонн с неподвижным и движущимся слоем сорбента [25].

При применении метода электрокоагуляции с растворимыми железо-алюминиевыми анодами в полисолевых системах, какими являются пластовые воды нефтяных месторождений, отсутствует селективность выделения. Экстракционные методы извлечения лития из природных рассолов, наряду с преимуществами (высокая селективность, хорошая кинетика процесса), имеют существенный недостаток - большие потери экстрагента в процессе переработки значительных объемов воды [26].

Известен способ извлечения лития из рассолов, включающий обработку их хлоридом алюминия, осаждение литиевого концентрата из рассола и отделение осадка фильтрацией [27]. Подобные технологии существуют для бора, йода и др. Однако все известные способы предназначены для извлечения из вод только одного компонента, а простое совмещение их не может составить единую технологию по извлечению всего комплекса компонентов.

Также известен способ выделения магния в виде гидроокиси магния путем добавления в исходный раствор щелочного или щелочноземельного металла с последующим выделением лития путем добавления в раствор гидроокиси алюминия или хлорида алюминия с гидроокисью натрия в количестве, обеспечивающем атомное соотношение  $\text{Al}:\text{Li} = 3$  [28].

Недостатком данного способа является низкая степень извлечения лития (20–30%), для растворов с минерализацией меньше 350 г/л и с содержанием лития меньше 50 мг/л.

Наиболее перспективным для промышленной реализации представляется метод хемосорбции на активном гидроксиде алюминия. Определяющими факторами для применения хемосорбции лития являются доступность исходного сырья (соли алюминия) и простота технологического процесса. Для разработки технологии извлечения лития из пластовых вод нефтяных месторождений необходимо располагать данными по эффективности выделения лития в зависимости от дозы активного гидроксида алюминия и значениями скоростей осаждения образующегося осадка гидроалюмината лития в стесненных и свободных условиях.

Кроме того, при разработке технологической схемы переработки извлечения лития необходимо знать предпочтительный конечный продукт.

Годовое потребление литиевой продукции в мире достигло 29,5 тыс. т в карбонатном исчислении. Причем, половина продукции используется действительно в виде карбоната. Половину производимого карбоната лития потребляет алюминиевая промышленность, вторую половину – стекольная, эмалевая и керамическая отрасли. Приблизительно четвертая часть литиевой продукции используется в виде гидроксида, около 90% которого расходуется на производство многоцелевых консистентных смазок. И лишь оставшаяся приблизительно четвертая часть продукции представляет собой металлический литий, литийорганические соединения, неорганические соли лития и др. Таким образом, товарными продуктами лития следует считать карбонат и гидроксид, на долю которых приходится 3/4 выпускаемой продукции. Все остальное можно отнести к специальным или вторичным продуктам, производство которых, хотя и составляет 1/4 от объема, требует разнообразных и сложных технологий, что неизбежно вызывает большие затраты.

В последние годы целым рядом исследователей был проведен ряд работ по адаптации наиболее прогрессивных технологий, применяемых при переработке гидроминерального сырья, к пластовым водам нефтяных месторождений. Разработанные технологические схемы характеризуют простота и надежность стадий, доступность сырья, экономичность, применение стандартного оборудования, получение товарных продуктов высокого качества. Кроме того, основополагающим принципом разработки комплексной схемы была автономность каждой стадии и возможность ее отдельной промышленной реализации. В промышленно развитых странах проводятся интенсивные исследовательские работы по расширению перечня компонентов, извлекаемых из пластовых вод нефтяных месторождений. Особое внимание уделяется рентабельной технологии получения дефицитных и стратегически важных элементов, и, в первую очередь, лития, который извлекают методом хемосорбции на активном гидроксиде алюминия.

В настоящее время имеются разработки по получения концентрированных растворов неорганических соединений, направленные на создание опытной установки по концентрированию и извлечению ценных элементов и их соединений (галогенов, щелочных и редких металлов) из промышленных вод. В основе технологии лежит метод мембранной дистилляции. Разработаны практические способы селективного выделения ионов щелочных и тяжелых металлов из концентрированных растворов с помощью естественных неорганических сорбентов (силикатов и цеолитов), микроорганизмов и комплексообразующих ионитов синтетического и естественного происхождения. Применение сорбентов позволит извлекать ценные элементы в отдельности от других компонентов с минимальными их потерями. Предложена комплексная технология замкнутого цикла и спроектирована опытная установка для опреснения минерализованных вод и извлечения из концентрированных технологических растворов таких ценных компонентов, как йод, бром, литий, рубидий, цезий и др. Разработанные технологии и оснащение целесообразно использовать на предприятиях по переработке подземных рассолов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pacific Lithium Ltd, 2000, QLL accessed 4 April 2000 at URL:<http://www.Pacificlithium.com/technology/associations.html>.
- [2] Алешин Г.Н., Самедов Ф.И., Мир-Бабаев М.Ф., Камьянов В.Ф. Микроэлементный состав высокомолекулярных компонентов нефтей и нефтяных остатков Азербайджана // Нефтехимия. – 1990. – № 2. – С. 175-183.
- [3] Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др. Химия нефти. – Л.: Химия, 1984. – 360 с.
- [4] Бухбиндер Г.Л., Шабанова Л.Н., Гильберг Э.Н. Определение микроэлементов в нефти атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой // Журн. аналит. химии. – 1988. – № 7. – С. 1323-1328.
- [5] Дияров И.Н., Батуева И.Ю., Садыков А.Н., Солодова Н.Л. Химия нефти. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
- [6] Колодяжный А.В., Ковальчук Т.Н., Коровин Ю.В., Антонович В.П. Определение микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов. Состояние и проблемы // Журн. Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т. 1, № 2. – С. 90-104.
- [7] Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф. Металлы в нефтях. – Алма-Ата: Наука, 1984. – 448 с.
- [8] Извлечение микрокомпонентов из попутно добываемых вод нефтяных месторождений (на примере южной части Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции) / В.И. Литвиненко, Т.Д. Ланина, А.И. Овчинников и др. // Нефтяное хозяйство. – 1991. – № 3. – С. 15-17.
- [9] Литвиненко В.И. Комплексное использование попутно добываемых и пластовых вод Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции как гидроминерального сырья // Нефтяное хозяйство. – 1990. – № 11. – С. 72-74.
- [10] Капченко Л.Н. Процессы и закономерности накопления микроэлементов в подземных рассолах палеозоя Тимано-Печорской провинции // Всесоюз. совещание «Комплексное использование попутных и пластовых вод нефтяных и газовых месторождений Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции в качестве гидроминерального сырья». – Ухта, 1990. – С. 3-5.
- [11] Зелинская Е.В., Воронина Е.Ю. Теоретические аспекты использования гидроминерального сырья. – М.: Изд-во "Академия Естествознания", 2009. – 118 с. (<http://www.rae.ru/monographs/56>)
- [12] Современное состояние освоения гидроминеральных ресурсов в качестве сырьевого источника редких элементов в СССР и за рубежом / И. А. Клименко, С. А. Медведев, Ст. А. Медведев, М. В. Терентьева. – М.: ИЭМС, 1983. – 37 с.
- [13] Groundwater resources of the world and their use // IHP-VI, SERIES ON GROUNDWATER N 6. UNESCO. – 2004. – P. 299-309.

- [14] Рябцев А.Д. Гидроминеральное сырье – неисчерпаемый источник лития в XXI веке // Изв. ТПУ. – 2004. – Т. 307, № 7. – Томск. – С. 64-70.
- [15] Сидоров В.В., Тимофеева О.Б., Калицев В.А., Горюнов А.В. Влияние микрорегирования РЗМ на свойства и структурно-фазовые превращения в интерметаллическом сплаве ВКНА-25-ВИ // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 4. – С. 3-8.
- [16] Каренов Р.С. Проблемы формирования рынка редких и редкоземельных металлов в Казахстане // Ж. Вестник КарГУ. – 2007. – № 3. – С. 37-42.
- [17] Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В., Рябцев А.Д. Способы получения сорбента  $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot \text{mH}_2\text{O}$  для извлечения лития из рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Вып. 7. – С. 249-257.
- [18] Пат. 2223142 РФ. МПК7 В01J 20/02, C01D 15/00. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассолов / Л.Т. Менжерес, А.Д. Рябцев, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало. Заявлен 22.11.2001. Опубл. 10.02.2004. Бюл. № 4.
- [19] Способы получения сорбента  $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot \text{mH}_2\text{O}$  для извлечения лития из рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Вып. 7. – С. 249-257.
- [20] Менжерес Л.Т., Коцупало Н.П. Гранулированные сорбенты на основе  $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot \text{mH}_2\text{O}$  // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, вып. 10. – С. 1623-1627.
- [21] Рябцев А.Д., Менжерес Л.Т., Коцупало Н.П., Серикова Л.А. Получение гранулированного сорбента на основе  $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot \text{mH}_2\text{O}$  безотходным способом // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Вып. 7. – С. 343-349.
- [22] Пат. 2050184 РФ. МПК6 В01J 20/00, 20/30. Способ получения гранулированного сорбента / Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало, Л.Б. Орлова. Заявлен 11.02.1993. Опубл. 20.12.95. Бюл. № 35.
- [23] Пат. 2050330 РФ. МПК6 C02F 1/28, В01J 20/06. Способ селективного извлечения лития из рассолов и установка для его осуществления / А.Д. Рябцев, Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало, Е.П. Гущина, Л.Г. Стариковский. Заявлен 16.02.1993. Опубл. 20.12.95. Бюл. № 35.
- [24] Ланина, Т.Д. Процессы переработки пластовых вод месторождений углеводородов [Текст]: монография / Т.Д. Ланина, В.И. Литвиненко, Б.Г. Варфоломеев. – Ухта: УГТУ, 2006. – 172 с.
- [25] Авт.свид. СССР 1586055, С 01 D 15/00, 1988 г.
- [26] Пат. США 3306700, НКИ 23-25, опубл.28.02.67.

## REFERENCES

- [1] Pacific Lithium Ltd, 2000, QLL accessed 4 April 2000 at URL:<http://www.PacificLithium.com/technology/associations.html>.
- [2] Aleshin G.N., Samedov F.I., Mir-Babayev M.F., Kamyayov V.F. The microelemental composition high molecular weight components of oils and petroleum residues Azerbaijan // Oil chemistry. 1990. №2. p. 175-183.
- [3] Batueva I.Y., Gaile A.A., Pokonova Yu.V. and others. Oil Chemistry. L: Chemistry, 1984. 360 p.
- [4] G.L. Buchbinder, L.N. Shabanova, Gilbert E.N. Determination of microelements in oil-atomic emission method with inductively coupled plasma. // Journal of Analytical Chemistry. 1988. №7. p. 1323-1328.
- [5] Diyarov I.N., Batueva I.Y., Sadykov A.N., Solodova N.L. Chemistry of oil. L: Chemistry, 1990. 240 p.
- [6] Kolodyazhni A.V., Kovalchuk T.N., Korovin Yu.V., Antonovich V. P. Determination microelement composition of petroleum and petroleum products. State and problems. // Journal. Methods and objects of chemical analysis. 2006, Volume 1. № 2. p. 90-104
- [7] Nadirov N.K., Kotov A.V., Kamyayov V.F. Metals in the oil. Almaty. Science, 1984.-448 p.
- [8] Extraction microcomponents from produced water oil fields (for example, southern part the Timan-Pechora oil and gas province) / V.I. Litvinenko, T.D. Lanin, A.I. Ovchinnikov and another. // Oil Industry. 1991. №3. p. 15-17.
- [9] Litvinenko V.I. Complex use free and formation waters the Timan-Pechora oil and gas province as hydro-mineral raw materials // Oil Industry. 1990. № 11. p. 72-74.
- [10] Kapchenko L.N. Processes and laws accumulation microelements in underground brines paleozoic Timan-Pechora province // All-Union Conference "Integrated use free and formation waters oil and gas fields Timan-Pechora oil and gas province as hydro-mineral raw materials." Ukhta, 1990. p. 3-5.
- [11] E.V. Zielinska, Voronina E.Y. Theoretical aspects of using hydro-mineral resources. - Moscow: Publishing House of the "Academy of Natural Sciences", 2009.-p.118. (<http://www.rae.ru/monographs/56>)
- [12] The current state development of hydro-mineral resources as a raw material source of rare elements in the USSR and abroad / I.A. Klimenko, S.A. Medvedev, St. A. Medvedev, M.V. Terentyev. M., IEMS. 1983. p. 37.
- [13] Groundwater resources of the world and their use // IHP-VI, SERIES ON GROUNDWATER N 6. UNESCO. 2004. p. 299-309.
- [14] Ryabtsev A.D. Hydro-mineral raw materials - inexhaustible source of lithium in XXI century. // Math. TPU. 2004. Т. 307, № 7. Томск. p. 64-70.
- [15] Sidorov V.V., Timofeev O.V., Kalitsov V.A., Goryunov A.V. Effect of microalloying REM on properties and structural phase transformations in intermetallic alloys ВКНА-25-ВИ // Aviation materials and tehnologii. 2012 №4. FROM. p. 3-8.
- [16] Karenov R.S. Problems of formation of the market rare metals in Kazakhstan // J. Bulletin KarGU. 2007. №3. p. 37-42.
- [17] Kotsupalo N.P., Menzheres L.T., Mamylova E.V., Ryabtsev A.D. Methods for producing  $\text{LiCl}\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\cdot \text{mH}_2\text{O}$  for extracting lithium from brines // Chemistry for sustainable development. 1999. Vol. 7. p. 249-257.
- [18] US Pat. 2223142 RF. МПК7 В01J 20/02, C01D 15/00. The method for producing sorbent for the extraction of lithium from brines / L.T. Menzheres, A.D. Ryabtsev, E.V. Mamylova, Kotsupalo N.P. Declared 22.11.2001. Publ.10.02.2004. Bulletin №4.

[19] Methods for producing sorbent  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH}) \cdot 3\text{mH}_2\text{O}$  for extracting lithium from brines // Chemistry for sustainable development. 1999. Vol. 7. p. 249-257.

[20] Menzheres L.T., Kotsupalo N.P. The granular sorbents based on  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH}) \cdot 3\text{mH}_2\text{O}$  // Journal of Applied Chemistry. 1999. T. 72. Vol. 10. p. 1623-1627.

[21] Ryabtsev A.D., Menzheres L.T., Kotsupalo N.P., Serikova L.A. Obtaining of granular sorbent based  $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH}) \cdot 3\text{mH}_2\text{O}$  waste-free method // Chemistry for sustainable development. 1999. Vol. 7. p. 343-349.

[22] US Pat. 2050184 RF. MPK6 B01J 20/00, 20/30. The method for producing a granular sorbent / L.T. Menzheres, N.P. Kotsupalo, Orlova L.B. Declared 11.02.1993. Publ. 12.20.95. Bull. № 35.

[23] US Pat. 2050330 RF. 6 IPC C02F 1/28, B01J 20/06. Method for selectively extraction of lithium from brines and installation for its implementation / A.D. Ryabtsev, L.T. Menzheres, N.P. Kotsupalo, E.P. Gushina, Starikovskii L.G. Declared 16.02.1993. Publ. 12.20.95. Bull. № 35.

[24] Lanin T.D. The processes recycling of reservoir water hydrocarbon deposits [Text]: monograph / T.D. Lanin, V.I. Litvinenko, B.G. Bartholomew. Ukhta: UGTU, 2006. 172 p.

[25] Avt.svid. USSR 1586055, C 01 D 15/00, 1988.

[26] USA Pat. 3306700, NKI 23-25 publ.28.02.67.

## ТАБИҒИ ТҰЗДЫҚТАРДАН ЛИТИЙДІ АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ТАЛДАУ

С. М. Кан, Е. Ж. Мұртазин, Р. Б. Исабеков, О. А. Калугин

«У. М. Ахмедсафин атындағы гидрогеология және геоэкология институты», Алматы, Қазақстан

**Түйін сөздер:** табиғи тұздықтар, алу технологиясы, литий.

**Аннотация.** Тұздықтардың құрамында кездесетін сирек элементтерге, оларды алу технологиясына талдау жүргізілген.

Литий – сирек металдардың ішінде ең көп қолданысқа енгені болып табылады. Әлемде литийға теңдестірілген шикізат қорлары әлемдік қолданыстың ~65 мың. т көлемінде 13 млн т бағаланады. Сонымен бірге 22% литийдің барланған қоры пегматитті рудада, ал қалғана 78% әр түрлі гидроминералды шикізаттарда шоғырланған.

Әлемде литий өнімдерін жылдық тұтынысы карбонатпен қоса есептегенде 29,5 мың.т. құрайды. Өндірілген литий карбонатының жартысын алюминий өндірісі қолданса, ал қалғанын шыны, эмальді және керамика саласы пайдаланады. Литий өнімдерінің шамамен төртінші бөлігі гидроксид түрінде қолданылады, яғни 90% жуығы көп мақсатты консистентті майлау өндірісіне жұмсалады.

Қазақстанның Солтүстік Арал маны құрғақ аудандарында ащы судың бар болуы литий шикізатын өндірістік алу және өндеуге мүмкіндік береді. Шикізатты өндіру әлемдік жылжытуға шартталған, яғни пегматитті көздерді ащы суға, елеулі түрде оларды төмен шығынды минералды тұздардың ашық жиналуынан алу болып табылады. Республикамызда оларды өндіруін ұйымдастыру кезінде осы факторлады есепке алсақ маңызды болар еді.

Қазіргі уақытта литий өнімдерін алумен қатар, көмірсутекті шикізат кен орындарындағы өндірістік тұздықтарды өндірудің бірқатар технологиялық сызбалары әзірленген. Литийді алуда сорбция, электрокоагуляция және экстракцияны қолдану ықтимал.

Алюминийдің белсенді гидроксидінде хемосорбция тәсілі өндірістік жүзеге асыру үшін ең перспективалы әдіс ретінде ұсыналады. Хемосорбцияны литийге қолдану үшін бастапқы шикізаттың (алюминий тұзы) қол жетімділігі және технологиялық үрдістің қарапайымдылығы болып табылады.

Поступила 02.02.2016 г.