

ӨОЖ 669.884; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2024-5.07>

<https://orcid.org/0000-0002-3505-4346>

<https://orcid.org/0000-0001-8030-8934>

## ЛИТИЙДІ МҰНАЙ КЕН ОРЫНДАРЫНЫҢ ҚАБАТ СУЛАРЫ МЕН ТҰЗДЫҚ СУЛАРДАН БӨЛІП АЛУ ӘДІСТЕРІ (ӘДЕБИ ШОЛУ)



**Ф.А. БЕРДИКУЛОВА<sup>1</sup>**,  
техника ғылымдарының  
кандидаты, ҒЗТҚЖ бөлімінің  
басшысы,  
[pheruza\\_b@mail.ru](mailto:pheruza_b@mail.ru)



**А.Қ. СЕРІКБАЕВА<sup>2</sup>**,  
техника ғылымдарының  
кандидаты, профессор,  
[akmaral.serikbayeva@yu.edu.kz](mailto:akmaral.serikbayeva@yu.edu.kz)

<sup>1</sup>"ҚР МИНЕРАЛДЫҚ ШИКІЗАТТЫ КЕШЕНДІ ӨҢДЕУ ҰЛТТЫҚ ОРТАЛЫҒЫ" ШЖҚ РМК  
Қазақстан Республикасы, 050036, Алматы қаласы, Жандосов, 67

<sup>2</sup>Ш. ЕСЕНОВ АТЫНДАҒЫ КАСПИЙ ТЕХНОЛОГИЯЛАР  
ЖӘНЕ ИНЖИНИРИНГ УНИВЕРСИТЕТІ» КЕАҚ  
Қазақстан Республикасы, 130000, Ақтау қаласы, 32 шағын аудан

*Қазіргі уақытта Қазақстанда үкімет деңгейінде литий кен орындарын барлауға және игеруге ерекше назар аударылуды, одан әрі осы жеңіл сирек металды алудың өнеркәсіптік рентабельді технологиялары талап етіледі. Литий дамыған елдер үшін маңызды шикізат болып табылады.*

*Шығыс Қазақстан облысында литийге кедей болғандықтан өнеркәсіптік өңдеуге тартылмаған 7 литий кен орны барланған. Соңғы кезде литийді тұзды ерітінділерден өндіру қарқынды дамып келеді*

*Тұзды ерітінділерде әдетте литийден басқа магний, калий және натрийдің, сондай-ақ көптеген басқа элементтердің, соның ішінде бордың жоғары концентрациясы болады. Тұзды ерітіндіден натрий, калий және магний хлоридтерін кристалдандыру үшін күн сәулесінде буландырып, литий хлоридінің концентрацияланған ерітіндісін қалдырады. Тұзды тоғандарды қолдана отырып, литий карбонатын өндіру қатты тау кеніштерінде өндірілген литийге қарағанда 30-50% арзан деп есептеледі. Тұзды ерітінділерді буландыру ашық тоғандарды пайдалану номиналды түрде арзан болғанымен, булану процесі көп уақытты, үлкен жер ресурстарын қажет етеді, сонымен қатар ең маңызды ресурс су ұтымсыз пай-*

даланалады. Сондықтан геотермалдық және дәстүрлі литий көздері үшін тұзды ерітінділерден литийді "тікелей алу" технологиясы мен процестерін дамытуға бағыты дамып келе жатыр. Олар тікелей экстракциялау, сорбциялау, тұндыру әдістері.

Әр түрлі көздерден литий алуға арналған ғылыми басылымдардың саны үнемі өсіп келеді, бірақ мұнай кәсіпшілігінің тұзды ерітінділерінен литий алудың нақты процестері немесе технологиялары туралы мәліметтер өте аз. Әр түрлі тұзды ерітінділерден литий алу үшін күн булануы, тұндыру, адсорбция, ион алмасу, еріткіш экстракциясы және мембраналық процестер сияқты бірнеше технологияларды қолдануға болады. Алайда, мұнай кәсіпшілігінің тұзды ерітінділерінен литий алу туралы сөз болғанда, аталған әдістердің кейбірін ғана қолдануға болады. Литийді тікелей алудың жаңа әдістерін әзірлеуге қатысты жақында жарияланған көптеген ғылыми еңбектерге қарамастан, жоғарыда сипатталған барлық дерлік жағдайларда литийді мұнай кәсіпшілігінің тұзды ерітінділерінен үлкен масштабта (зертханалық ерітінділерге қарағанда) алу үшін тек литий-ионды електердегі адсорбция процестері қолданылады.

**ТҮЙІН СӨЗДЕР:** мұнай кен орындары, қабат сулары, литий, тұзды ерітінді, экстракция, сорбция, тұндыру.

## МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ПЛАСТОВЫХ И СОЛЕННЫХ ВОД НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (ОБЗОР)

**Ф.А. БЕРДИКУЛОВА**, кандидат технических наук, руководитель отдела НИОКР,  
[pheruza\\_b@mail.ru](mailto:pheruza_b@mail.ru)

**А.К. СЕРИКБАЕВА**, кандидат технических наук, профессор, [akmaral.serikbayeva@yu.edu.kz](mailto:akmaral.serikbayeva@yu.edu.kz)

<sup>1</sup>РГП НА ПХВ "НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РК"

Республика Казахстан, 050036, город Алматы, улица Жандосова, 67

<sup>2</sup>НАО «КАСПИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГИИ И ИНЖИНИРИНГА ИМ. Ш. ЕСЕНОВА»  
Республика Казахстан, 130000, г. Актау, 32 мкр.

*В настоящее время в Казахстане на уровне правительства уделяет особое внимание на разведку и освоения месторождений лития, с дальнейшим которого требуется промышленно рентабельные технологии извлечения этого легкого редкого металла. Литий относится критическим сырьевым материалом для развитых стран.*

*В Казахстане разведана 7 месторождений лития в Восточно-Казахстанской области которые не вовлечены в промышленную переработку, так как являются бедными.*

*Солевые растворы обычно содержат высокие концентрации магнезия, калия и натрия, а также многих других элементов, включая бор, в дополнение к литию. Из солевые растворы для кристаллизации хлоридов натрия, калия и магнезия испаряют на солнце, оставляя концентрированный раствор хлорида лития. По оценкам, добыча карбоната лития с использованием соляных прудов на 30-50% дешевле, чем добыча лития в твердых горных породах. Испарение рассола хотя использование открытых прудов номинально дешево, процесс испарения требует много времени, больших земельных ресурсов, а также самый важный ресурс, вода используется неэкономично. Поэтому развивается тенденция к разработке технологии и процессов "прямого извлечения" лития из солевых растворов для геотермальных и традиционных источников лития. Это методы прямой экстракции, сорбции, осаждения. Количество научных публикаций, посвященных извлечению лития из различных источников, неуклонно растет, но данных о конкретных процессах или технологиях извлечения лития из нефтепромысловых рассолов очень мало. Для получения лития из различных типов рассолов можно использовать несколько технологий, таких как*

солнечное испарение, осаждение, адсорбция, ионный обмен, экстракция растворителем и мембранные процессы. Однако, когда дело доходит до извлечения лития из нефтепромысловых рассолов, могут быть применены только некоторые из перечисленных методов.

Несмотря на множество опубликованных в последнее время научных работ, касающихся разработки новых методов прямого извлечения лития, почти во всех случаях, описанных выше, для извлечения лития из нефтепромысловых рассолов в более крупных масштабах (чем лабораторные) применяются только процессы адсорбции на литий-ионных ситах.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** нефтяные месторождения, пластовые воды, литий, рассол, извлечение, сорбция, осаждение.

## METHODS FOR EXTRACTING LITHIUM FROM THE RESERVOIR WATERS OF OIL FIELDS AND BRINE (REVIEW)

**F.A. BERDIKULOVA**, candidate of Technical Sciences, head of the R & D department, pheruza\_b@mail.ru

**A.K. SERIKBAYEVA**, Candidate of technical Sciences, Professor, akmaral.serikbayeva@yu.edu.kz

<sup>1</sup>"NATIONAL CENTER ON COMPLEX PROCESSING OF MINERAL RAW MATERIALS OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN"

Jandosov str 67., Almaty, 050036, Republic of Kazakhstan

<sup>2</sup>"CASPIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY AND ENGINEERING NAMED AFTER SH. YESSENOV"

32 mcr, Aktau, 130000, Republic of Kazakhstan

*Currently, special attention is required at the government level in Kazakhstan to the exploration and development of lithium deposits, in the future-industrially cost-effective technologies for the production of this light rare earth metal. Lithium is an important raw material for developed countries. In Kazakhstan, 7 lithium deposits have been explored in the East Kazakhstan region, which are not involved in industrial processing. Recently, the production of lithium from salt solutions has been developing rapidly. Salt solutions usually contain high concentrations of magnesium, potassium and sodium, as well as many other elements, including Boron, in addition to lithium. From the salt solution, sodium, potassium and magnesium chlorides evaporate in the sun to crystallize, leaving a concentrated solution of lithium chloride. It is estimated that lithium carbonate mining using salt ponds is 30-50% cheaper than lithium mining in hard rocks. Evaporation of brine. Although the use of open ponds is nominally cheap, the evaporation process requires a lot of time, large land resources, and also the most important resource, water is used irrationally. Therefore, there is a growing trend towards the development of technology and processes for the "direct extraction" of lithium from salt solutions for geothermal and traditional lithium sources. These are methods of direct extraction, sorption, and precipitation. The number of scientific publications devoted to the extraction of lithium from various sources is constantly growing, but there is very little data on specific processes or technologies for the extraction of lithium from salt solutions of oil fields. Several technologies can be used to extract lithium from various salt solutions, such as solar evaporation, precipitation, adsorption, ion exchange, solvent extraction and membrane processes. However, when it comes to extracting lithium from oilfield salt solutions, only some of the methods mentioned can be used. He developed a technology for lithium enrichment of individual deposits of salt solutions. Despite numerous recently published scientific papers concerning the development of new methods for direct lithium extraction, in almost all the cases described above, adsorption processes only in lithium-ion sieves are used to extract lithium from salt solutions of oil fields on a large scale (unlike laboratory solutions).*

**KEY WORDS:** oil fields, reservoir waters, lithium, brine, extraction, sorption, precipitation.

**К**іріспе. Қазіргі уақытта Қазақстанда үкімет деңгейінде литий кен орындарын барлауға және игеруге ерекше назар аударылуды, одан әрі осы жеңіл сирек металды алудың өнеркәсіптік рентабельді технологиялары талап етіледі. Литий дамыған елдер үшін маңызды шикізат болып табылады. Бұл электр қозғалтқыштарына тасымалдаудың энергетикалық ауысуымен ғана байланысты емес, сонымен қатар литий болашақ термоядролық энергияның маңызды элементі болып табылады, бұл көміртекті бейтараптандыру жолындағы әлдеқайда маңызды қадам болуы мүмкін.

Қазақстанда Шығыс Қазақстан облысындағы өнеркәсіптік өңдеуге тартылмаған 7 литий кен орны барланды, өйткені олар кедей болып табылады, мысалы, М. Ахметкино кендерінде 0,47-0,769% Li<sub>2</sub>O, ал литий жеткізу бойынша әлемдік көшбасшы кендерінде - 4,0% Li<sub>2</sub>O (Гринбушес кен орны, Австралия) бар.

2019 және 2020 жылдары әлемдік литий өндірісі шамамен 86000 және 82000 метрикалық тоннаны құрады, бұл 2018 жылмен салыстырғанда шамамен 10% - ға аз, бұл сұраныстың тұрақты өсуіне қарамастан, өндіріс жылдан жылға айтарлықтай өзгеруі мүмкін екенін көрсетеді. Қазіргі уақытта Америка Құрама Штаттарындағы жалғыз литий өндірісі Невададағы тұзды кен орнында жүзеге асырылады. Silver Peak литий зауыты, Невада, 2020 жылы шамамен 2200 метрикалық тонна литий карбонатының (LCE) эквивалентін өндірді, бұл шамамен 410 метрикалық тонна литий немесе жылдық ішкі тұтынудың шамамен 20% құрайды.

Литий карбонаты нарықтарда сатылатын көптеген литий батареяларының негізгі ингредиенті болып табылады, сондықтан LCE литий өндірісінің, әсіресе өнеркәсіп пен экономикалық талдаудың жалпы қабылданған бірлігі болып табылады. [1]

Соңғы кезде литийді тұзды ерітінділерден өндіру қарқынды дамып келеді [2]. Әлемдік нарыққа шығатын литийдің басым бөлігі АҚШ және Чилидің табиғи тұздықтарынан алынады (*1-кесте*). Әдетте бұлар литийдің гидроминералдық шикізаты деп аталады.

*Кесте 1 – Литийдің әлемде танымал гидроминералдық шикізаттарының сипаты*

| № | Мемлекет<br>(кен орын)                     | Концентрациясы, г/л |                 |                |                  |                  |                 |                               |
|---|--|---------------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
|   |  | Li <sup>+</sup>     | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| 1 | АҚШ, Невада (Силвер-Пик көлі)              | 0,44                | 88,0            | 11,0           | 0,7              | 0,6              | 128,5           | -                             |
| 2 | Чили (Атакама)                             | 0,5-0,2             | 113,4           | 32,1           | 11,4             | 0,5              | 210,6           | 17,2                          |
| 3 | Боливия (Де-Уюни)                          | 0,8-2,0             | 105,2           | 24,2           | 16,6             | 0,5              | 190,5           | 9,0                           |
| 4 | Ресей (Тарумовское)                        | 0,2                 | 67,0            | 3,8            | 0,8              | 10,1             | 127,3           | -                             |
| 5 | Қытай, Цинхай (Дунтай)                     | 0,49                | 68,6            | 17,7           | 29,3             | -                | 190,4           | 23,1                          |
| 6 | Ресей, Саха Республикасы (Удачинск кешені) | 0,96                | 1,4             | 1,1            | 107,8            | 4,3              | 326,0           | 0,1                           |
| 7 | Ресей, Краснояр аймағы (Сухотунгусское)    | 0,41                | 35,6            | 20,3           | 11,2             | 65,5             | 220             | -                             |

*Буландыру арқылы концентрациялау.* Өндірістік тәжірибеге сәйкес литий хлориді (LiCl) мен литий карбонаты (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) тұзды ерітінділерден буландырып концентрациялау, одан әрі тазарту арқылы алынады. Литий гидроксиді (LiOH×H<sub>2</sub>O) әдетте тазартылған литий карбонатынан алынады. Құрамында литий бар тұзды

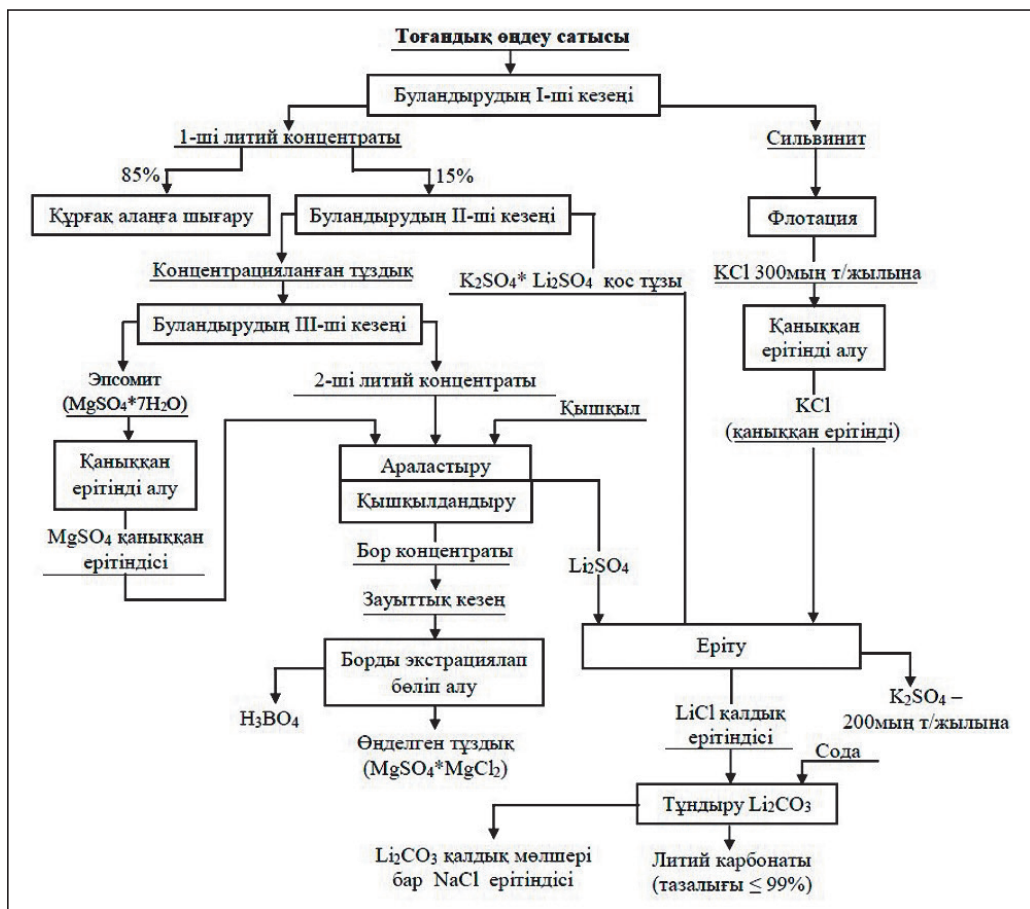
ерітінділердің шөгінділері ежелгі эндорейлық көлдердің (тұзды батпақтар, тұзды жазықтар) астындағы жер асты сулары түрінде пайда болады және әдетте "тұзды ерітінділері" деп аталады. Жер асты тұзды кең орындарына қол жеткізу үшін ұңғымалар бұрғыланады, содан кейін тұзды ерітінді жердің бетіне шығарылып, буландырғыш тоғандарға таратылады. Судың көп бөлігі күннің астында буланып жойылғанға дейін тұзды ерітінді сол тоғанда айлар-жылдар бойы қалады. Тұзды ерітінділерде әдетте литийден басқа магний, калий және натрийдің, сондай-ақ көптеген басқа элементтердің, соның ішінде бордың жоғары концентрациясы болады. Тұзды қайта өңдеу операциялары әдетте литий тұзды ерітінділері шоғырланған үлкен, гидравликалық байланысқан буландырғыш резервуарлардан тұрады. Калий және басқа металдар мен тұздар алдыңғы тоғандардан тұнбаға түсіріп алынады, ал кейінгі тоғандарда булану литийдің қажетті концентрациясына жеткенше жалғасады. Экономикалық құндылығы жоқ өндірілген металдар мен тұздар қалдық ретінде жойылады немесе кейіннен қайта өңдеу үшін сақталуы мүмкін. Негізгі жанама өнімдер-тыңайтқыш өндіруге арналған поташ және жол төсеу үшін қолданылатын бишофит (магний хлоридінің минералды суы). Литий тұзды ерітіндісін қосымша немесе булану процесіне балама ретінде шоғырландыру үшін кері осмос пайдаланылуы мүмкін. Булану процесінде литий концентрациясы соңғы тұзды ерітіндіде шамамен 2000 мг/л-ден 6% - ға дейін артады.

Тұзды ерітіндіден натрий, калий және магний хлоридтерін кристалдандыру үшін күн сәулесінде буландырып, литий хлоридінің концентрацияланған ерітіндісін қалдырады. Бұл литий хлориді ерітіндісі үлкен көлемді және қалдық қоспаларын кетіру үшін тиісті қондырғыларда қосымша тазартылады. Литий хлоридінің литий карбонатына немесе литий гидроксидіне айналуы тиісті кәсіпорындарда жүреді немесе литий нарығында ішінара тазартылған өнімдерді сатуды қамтуы мүмкін. Литий хлориді ерітіндісін тазартуда магний гидроксидінің ( $Mg(OH)_2$ ) тұндыруына ықпал ететін химиялық қоспаны қосады, содан кейін оны сүзу арқылы алып тастайды. Борды немесе басқа қоспаларды кетіру үшін хлоридті немесе карбонатты өнімге қажет тазалыққа байланысты басқа әдістерді қолдануға болады. Технологиялық процесс литий хлоридін алдын ала өңдеуді, экстракциялауды және оны үздіксіз қарсы ағынды ион алмасу арқылы алуды, содан кейін литий хлоридін литий карбонаты немесе литий гидроксиді болсын, тауарлық өнімдерге тазартуды және түрлендіруді қамтиды.

Тұзды тоғандарды қолдана отырып, литий карбонатын өндіру қатты тау кеніштерінде өндірілген литийге қарағанда 30-50% арзан деп есептеледі. Тұзды тоғандарда литийді буландырып алу схемасы *1-суретте* көрсетілген.

*Тұзды ерітінділерден литийді тікелей алу: болашақ жоспарланған тәжірибелер.* Тұзды ерітінділерді буландыру ашық тоғандарды пайдалану номиналды түрде арзан болғанымен, булану процесі көп уақытты, үлкен жер ресурстарын қажет етеді, сонымен қатар ең маңызды ресурс су ұтымсыз пайдаланалады. Сондықтан геотермалдық және дәстүрлі литий көздері үшін тұзды ерітінділерден литийді "тікелей алу" технологиясы мен процестерін дамытуға бағыты дамып келе жатыр. Олар тікелей экстракциялау, сорбциялау, тұндыру әдістері.

Литийді тұндыру үшін алюминий тұздары, хлориді және алюминаттар жоғары көрсеткіштер көрсеткен. Тұздықтағы литийдің 99% - дан астамын,  $AlCl_3$  ерітіндісін



Сурет 1 – Тұздықтардан литийді тоғандарда буландырып алу схемасы

қосып, әк суспензиясымен рН-ты 7,5-ке жеткізе отырып тұнбалап алуға болады. Немесе рН 10-13 мәнінде  $\text{NaAlO}_2$  қолдану арқылы да бөліп алынған.

Тұндыру реакциялары әдетте геотермалдық тұзды ерітінділерден литийді тікелей алу үшін іс жүзінде тиімсіз, өйткені литиймен қоса басқа да металдар тұнбаға түсіп, келесі сатыларда катионды қосылыстардан тазарту қажеттігі туындайды.

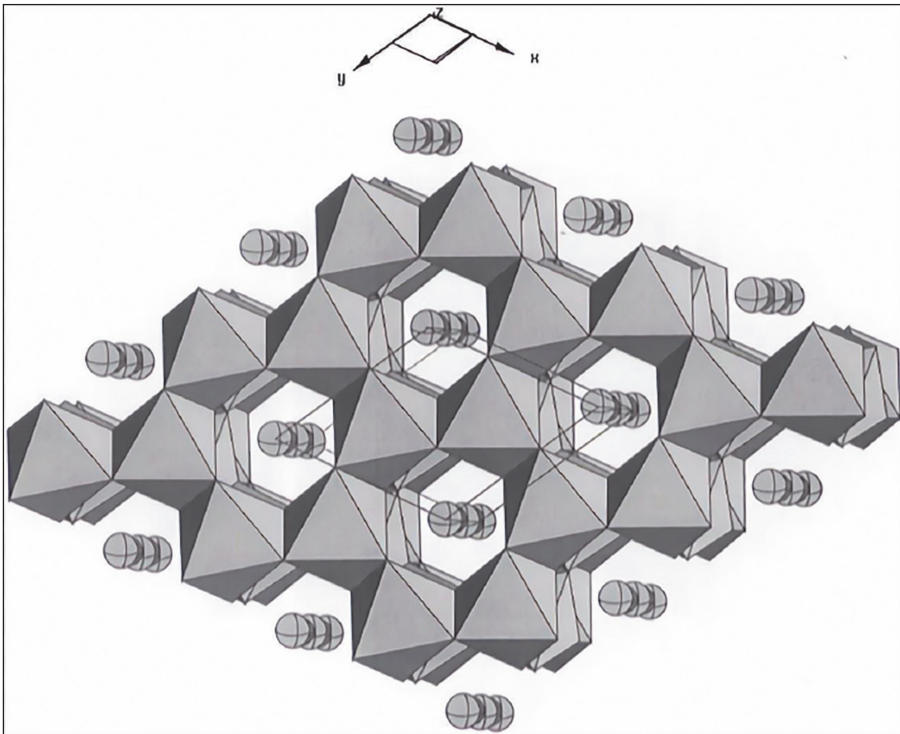
**Органикалық сорбенттер. Органикалық ион алмастырғыш шайырлар.** Теңіз суынан және басқа литий бар ерітінділерден литийді бөліп алу үшін қышқылды катион алмасу шайырларын қолдану 1970 жылдардан бері зерттеліп келеді. Судан литийді кетіру үшін AmberSep™ G26 Н шайыры сияқты күшті қышқыл катион алмастырғышты қолдануға болады; алайда, литий басқа катиондардың көпшілігімен салыстырғанда ион алмасу шайырларына өте төмен тартымдылыққа ие болғандықтан, әдеттегі ион алмасу шайырлары литийді алу кезінде қолдануға жарамсыз. Ион алмасу шайырлары бейорганикалық, литийге селективті сорбенттермен сіңіру арқылы ғана литийді селективті алу үшін тиімді болады.

**Бейорганикалық молекулалық – сүзгі ион алмасу адсорбенттері.** Бейорганикалық кристалды қатты заттар, сонымен қатар алюминий гидроксидтері ( $\text{Al(OH)}$ ), алю-

миний оксидтері ( $AlOx$ ), марганец оксидтері ( $MnOx$ ) және титан оксидтері ( $TiOx$ ) литийдің селективті сорбенттері болып табылады. Тұзды ерітінділерден литийді тікелей алу үшін литий сорбенттерінің көпшілігі литий-ионды батареяларда катодты материалдар ретінде пайдаланылады. Алғаш рет тұзды ерітінділерден литийді селективті түрде бөлу үшін анион алмастырғыш шайырларға енгізілген микрокристалды  $AlOH$  қолдану ұсынылды.

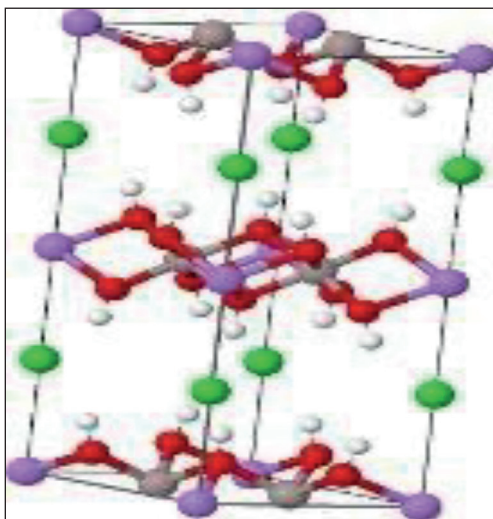
Кристалды металл құрылымдары литий сорбциясы үшін таңдамалы, өйткені оларда молекулалық-сүзгі ретінде қызмет ететін кристалдық матрицаның ішінде қорғалған көптеген катион алмасу орталықтары бар. Молекулалық-сүзгі таңдамалы түрде шағын литий иондарына ион алмасудың ішкі аймақтарына қол жеткізуге мүмкіндік береді, ал үлкен катиондар ішкі аймақтардан шығарылады.

*Алюминий гидроксиді.* Гиббсит, байерит және нордстрандит сияқты кристалды алюминий тригидроксиді ( $Al(OH)_3$ ) литиймен қабаттасқан интеркалирлеуші матрицалар түзе алады. Аморфты  $Al(OH)_3$  литий хлоридімен жоғары температурада әрекеттесіп, құрамында литий бар тұзды ерітінділерден литий ионын адсорбциялайтын  $LiCl_2Al(OH)_3$  құрамды кристалын түзе алады. Катиондар (литий, магний және ауыспалы металдар) альфа қабаттарының октаэдрлік қуыстарында кездеседі (2-сурет). Сонымен қатар  $Al(OH)_3$  литий сорбенттерін алу үшін цеолитке, шайырларға және басқа материалдарға қосылуы мүмкін.



Сурет 2 – Литийдің ішке өтуіне мүмкіндік беретін октаэдрлік тесіктерді көрсететін  $Al(OH)_3$  қабат схемасы

$\text{Al}(\text{OH})_3$  литий сорбенті ретінде бірқатар зерттеушілермен ұсынылған дегенмен,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  сорбенттерінің сорбциялық қабілеті 8 мг/г-нан аз.  $\text{AlOH}$  сорбенттерінің тиімді нұсқаларының бірі-литий мен алюминийдің қабатты қос гидроксиді (*3-сурет*), олардың күрделі ерітінділерден литийді бөліп алуға тиімді екендігі дәлелденді. Алайда, сорбция-экстракцияның қайталанатын циклдарындағы сорбенттің тұрақтылығы осы сорбенттің практикалық қолданылуына әсер етуі мүмкін [3, 4].

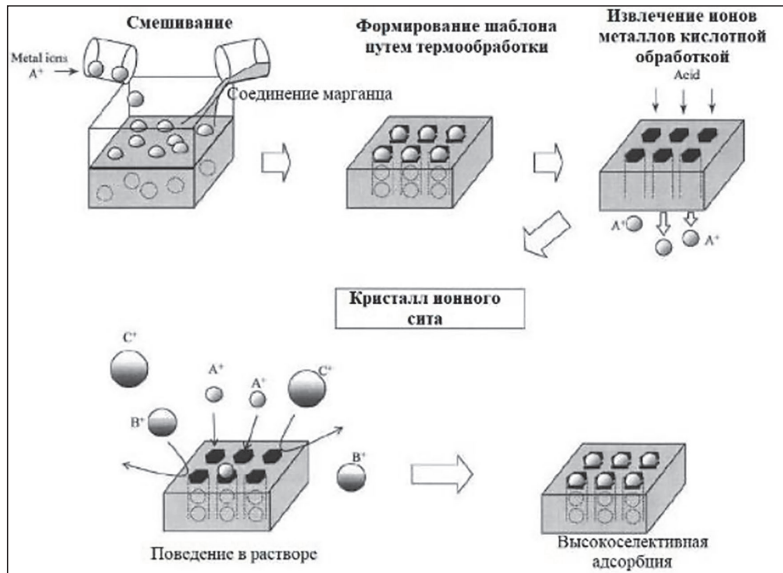


*Сурет 3* – Литий-алюминий қос гидроксидінің кристалдық құрылымы ( $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}$ ). Li, Al, Cl, O және H сәйкесінше күлгін, сұр, жасыл, қызыл және ақ түстермен ұсынылған

*Марганец оксидтері.* Литийге арналған  $\text{MnOx}$  сорбенттері көбінесе формула бірлігіне сегіз тетраэдрлік және төрт октаэдрлік орталықтары бар текше тығыз оралған оксидтерден тұратын шпинель құрылымдарынан тұрады. Бұл құрылымдар үшін октаэдрлік кеңістіктер тетраэдрлік кеңістіктерге қарағанда үлкенірек. Кеуекті  $\text{MnOx}$  кристалдарында бұрыштармен немесе шеттермен бөлінген  $\text{MnO}_6$  октаэдрлік блоктары болуы мүмкін. Марганец оксидінің кеуекті кристалдарын алу үшін металл иондары мен органикалық иондарды әртүрлі синтез процестерінде олардың кеуектерінің мөлшерін бақылау үшін шаблон ретінде пайдалануға болады (*4-сурет*) [5, 6].

*Еріткіштермен экстракциялау.* Еріткішпен экстракциялау – бұл сулы ерітінділерден металдарды бөлудің жақсы қалыптасқан технологиясы. Еріткішті экстракциялау жабдықтың қарапайымдылығы мен жұмысының арқасында сулы ерітінділерден металдарды алу үшін үнемді болғанымен, химиялық заттардың құны айтарлықтай қымбат болуы мүмкін. Еріткіш экстракциясын қолданатын типтік гидрометаллургиялық процестерге бастапқы байыту, мысалы, аммиак немесе қышқылды шаймалау, содан кейін органикалық фазаның экстракциясы жатады. Сулы ерітінділерден литийді көлемді және селективті бөлу үшін еріткішті экстракциялау әдістерін қолдануға болады. Тұзды ерітінділерден литий алу үшін зерттелген еріткішті экстракциялау әдістері тұрастай алғанда үш санатқа бөлінеді:





Сурет 4 – Марганец оксидінің иондық елеуіш синтезінің схемалық бейнесі және иондық сүзгінің жұмыс істеу механизмі

- 1) краун-эфирлері;
- 2) экстрагент, синергетикалық бірлескен экстрагент пен еріткіштен тұратын көп компонентті жүйелер;
- 3) иондық сұйықтықтар.

Органикалық полярлы емес фазаға өткізілген металдар, әдетте, тұз қышқылы сияқты қышқыл ерітіндіні, суды кетіретін агентті қолдану арқылы алынады.

Для Казахстана где есть крупные нефтяные месторождения необходимо исследовать составы пластовых вод на содержание лития и адаптировать разработанные технологии переработки литийсодержащих рассолов для переработки пластовых рассолов месторождения.

*Мұнай кәсіпшілігінің тұзды ерітінділерінен литий алу әдістері.*

Әр түрлі көздерден литий алуға арналған ғылыми басылымдардың саны үнемі өсіп келеді, бірақ мұнай кәсіпшілігінің тұзды ерітінділерінен литий алудың нақты процестері немесе технологиялары туралы мәліметтер өте аз. Әр түрлі тұзды ерітінділерден литий алу үшін күн булануы, тұндыру, адсорбция, ион алмасу, еріткіш экстракциясы және мембраналық процестер сияқты бірнеше технологияларды қолдануға болады. Алайда, мұнай кәсіпшілігінің тұзды ерітінділерінен литий алу туралы сөз болғанда, аталған әдістердің кейбірін ғана қолдануға болады. Күннің булануы және натрий карбонатымен тұндыру, ең алдымен, құрамында 500 мг/л-ден жоғары концентрациясы бар литий бар тұзды ерітінділерге, мысалы, тұзды көл ерітінділеріне ұсынылады. Сонымен қатар, булану процесі географиялық тұрғыдан шектеулі, қоршаған орта факторларына байланысты және көп уақытты қажет етеді (10-24 ай), өйткені тұзды ерітінді бастапқы су құрамының шамамен 90% жоғалтуы керек. Ал негізгі кемшілік қалдық тұнбаның көп мөлшерде түзілуі болып табылады [7, 8]

Мұнай кәсіпшілігінің тұзды ерітіндісі үшін алюминатты тұндыру әдісі ұсынылған [9]. Бұл әдісте алюминий хлориді мен натрий гидроксиді тұзды ерітіндіге қосылып, литийді тұндыратын аморфты алюминий гидроксиді түзіледі. Келесі қадамда құрамында литий бар тұнба ерітіндіден бөлінеді, содан кейін литий тиісті жағдайларды (қышқыл немесе сілтілі) жасау арқылы тұнбадан шығарылады. Бұл жұмыста литий алюминий хлориді мен натрий гидроксидін (осы қоспада түзілген алюминий гидроксиді  $\text{Li}^+$  тұндырады) қолдана отырып, кальций хлориді (кальций хлориді мен литий хлоридінің дайындалған ерітіндісі және жоғары кальцийлі Мұнай кәсіпшілігі тұзды ерітіндісі) сияқты мұнай кәсіпшілігі тұзды ерітіндісінен алынды. Алдымен синтетикалық ерітіндіні қолдана отырып, температураның,  $\text{Al}^{3+}:\text{Li}^+$  молярлық қатынасының,  $\text{OH}^-:\text{Al}^{3+}$  молярлық қатынасының және  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -тің тұзды ерітіндімен жанасу уақытының литий алу тиімділігіне әсері зерттелді. Оңтайландырылған жұмыс параметрлері (температура = 35 °С, молярлық қатынас  $\text{Al}^{3+}:\text{Li}^+ = 4,5$ , молярлық қатынас  $\text{OH}^-:\text{Al}^{3+} = 2,6$  байланыс уақыты = 6 сағ) литийді максималды алу үшін концентрацияланған Мұнай кәсіпшілігінің тұзды ерітіндісінен литий алу үшін пайдаланылды ( $\text{Ca}^{2+} = 100,1$  г/л,  $\text{Mg}^{2+} = 5,75$  г / л,  $\text{Li}^+ = 1,29$  г/л). Алынған литий алу тиімділігі 75,6% құрады. Сонымен қатар, зерттеушілер тұзды ерітіндіде кальций мен магний иондарының болуы литий алу тиімділігіне шамалы теріс әсер еткенін анықтады.

Жұмыста [10, 11] Баган кен орнының қабаттық суларынан (10-13 мг/л Li) литийді алып ары қарай литий карбонатын алудың технологиялық схемасы ұсынылған. Мұнай кен орындарының ілеспе суларынан литий алу кезінде ӘК суымен магний иондарын алдын ала жою жүргізіледі (негізгі магний хлоридтерінің түзілуін болдырмау үшін). Магний тұндырылғаннан кейін қабат суы литий тұнбасына алюминий гидроксиді түседі. Тұндыру алюминий хлоридімен (1 моль  $\text{Li}_2\text{O}$  үшін 2 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) рН = 8,3-8,8 және  $t=40-45^\circ\text{C}$  кезінде жүзеге асырылады. Литий-алюминий концентратының целлюлозасы (Т:Ф=1:305) қоюландырғыштарда Т:Ф=1:80 қатынасына дейін қалындатылады және ноқат сүзгілерінде сүзіледі. Қоюландырғыштардан декантат пен фильтрат біріктіріліп, қабат қысымын ұстап тұру үшін жер асты сулары жүйесіне жіберіледі.

Ылғалдылығы 87,4% болатын литий-алюминат концентраты сумен жуғаннан кейін сілтілі шаймалауға түседі, ол концентраттағы 1 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$  үшін 3,2 моль СаО есебінен әк пастасы арқылы жүзеге асырылады. Процесс 0,5-1 сағат ішінде  $t=70^\circ\text{C}$  температурада жүреді. Үш кальций гидроалюминатының сүзілген тұнбасы сумен жуылады және литий тұндыру операциясына оралады. Кальций мен алюминийдің еріген тұздарынан тазартуға арналған Фильтрат, оны натрий карбонатымен өңдеу кальций карбонаты мен алюминий гидроксидінің жауын-шашынына әкеледі, олар сүзгіден өткізіліп, литий тұндыру сатысына жіберіледі, ал фильтрат булану арқылы концентрлеу сатысына жіберіледі. Ерітіндіні үш рет буландырғаннан кейін литий  $t=80-90^\circ\text{C}$  температурада кальцийленген содамен тұндырылады. Сода шығыны стехиометрияның 115 % құрайды. Центрифугалаудан және ыстық сумен жуудан кейін тұндырылған литий бонаты  $t = 130-150^\circ\text{C}$  температурада кептіріледі. Жуу сулары литий тұндыру операциясына, фильтрат булану сатысына қайтарылады. Ылғалдылығы 1% - ға дейін кептірілген литий карбонаты коммерциялық өнім болып табылады.

Кейбір зерттеушілер [12, 13] тақтатас газын (фрекингтен кейін пайда болатын гиперсалинді ағынды сулар) өндіру кезінде пайда болатын судан литий алу үшін еріткішті алу әдісінің қолданылуын зерттеді. Еріткіш экстракциясы (немесе сұйық-сұйық экстракция) - екі түрлі араласпайтын (немесе аз еритін) фазаларда (сулы және органикалық) салыстырмалы ерігіштігіне негізделген қосылыстарды бөлу әдісі [14]. Әдетте, органикалық фазаға өтетін органикалық литий кешендерін қалыптастыру үшін тұзды ерітіндіге органикалық еріткіш (әдетте сұйылтылған) қосылады. Басқа металдардың көпшілігі сулы ерітіндіде қалады. Бөлінген литий кешендері бар органикалық фаза литийді кетіру үшін қышқыл ерітіндісімен өңделеді.

Екі сатылы еріткішті алу әдісі ұсынылды және Марцелл тақтатастарынан алынған су сияқты компоненттердің ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  және  $\text{Ba}^{2+}$ ) бірдей концентрациясымен сипатталатын синтетикалық фрекинг сұйықтығын қолданды. Экстрагент ретінде керосинде сұйылтылған D2ЕНРА қолданылды. Бірінші қадам 1,0 М D2ЕНРА көмегімен екі валентті катиондарды жою болды. Ең тиімді процесс сегіз қайталанатын цикл екендігі анықталды (жою тиімділігі 94,4% - дан асады, ал литийдің жоғалуы 25,1% құрады). Екінші кезең литийді қалпына келтіруге бағытталған – литийді алудың ең жоғары тиімділігі (41,2%) 1,5 М D2ЕНРА және 0,3 м трибутилфосфат қолданылған кезде байқалды. Зерттеушілер атап өткендей, тақтатас газынан алынған Судан литий алудың ұсынылған әдісінің негізгі шектеулері органикалық еріткіштердің үлкен көлемін пайдалану және еріген қатты заттардың жалпы мөлшерінің өте жоғары болуына байланысты фрекинг сұйықтығын сұйылту қажеттілігі болып табылады [15].

Жұмыста [16] алкандардың әр түрлі түрлерінің (н-гексан, Н-ундекан және н-гексадекан) және Н-гексанның әр түрлі концентрацияларының литийді тақтатас газын өндіру кезінде пайда болған Судан еріткішпен алу арқылы алуға әсері зерттелді. Органикалық қосылыстар дайындалған фрекинг сұйықтығына қосылды. Эксперименттік процедура зерттеуде сипатталғандай болды [15]. Зерттеу тақтатас газын алу үшін имитацияланған суда органикалық қосылыстардың болуы ұсынылған екі сатылы сұйық экстракцияда, әсіресе процестің бірінші сатысында литий алу тиімділігіне теріс әсер ететінін көрсетті. Сонымен қатар, екі экстракция кезеңінен кейін литийді алудың жалпы тиімділігі алкан тізбегінің ұзындығы мен н-гексан концентрациясының жоғарылауымен төмендейтіні анықталды. Қорытындылай келе, мұнай кәсіпшілігінің тұзды ерітінділерінен литий алу үшін еріткіш экстракциясын қолданар алдында органикалық қосылыстарды, әсіресе ұзын тізбекті алкандарды алып тастау керек деп айтуға болады [16].

Занте және т.б. [17] бифункционалды иондық сұйықтықты ([метилтри(октил)аммоний хлориді (аликват-336)] [D2ЕНРА] қолдана отырып, тақтатас газын өндіруден алынған имитацияланған тұзды ерітіндіден литийдің еріткіш экстракциясын зерттеді. Джанг және басқалар сияқты зерттеушілер. [15] және Lee and chung [16] литийді алудың екі сатылы процесін ұсынды. Бірінші кезеңде екі валентті металдар ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  және  $\text{Ba}^{2+}$ ) н-додеканда ерітілген 1 М D2ЕНРА экстракциясының бес циклі арқылы жойылды. Екі валентті иондарды жою тиімділігі шамамен 80% құрады және осы кезеңде литийдің 25% - дан азы жойылды. Екінші кезеңде литий иондық сұйықтықпен 1 М [Аликват-336] [D2ЕНРА] бір экстракция циклін

қолдану арқылы алынды. Екінші кезеңде алынған литий алу тиімділігі 83% құрады және Jang et al. [15]. Алайда, Zante және тең автор. [17] өз зерттеулерінде органикалық қосылыстардың ұсынылған екі функционалды иондық сұйықтықты алу процесіне әсері талданбаған. Сонымен қатар, нағыз Мұнай кәсіпшілігінің тұзды ерітінділерінде еріткіш экстракциясы арқылы литий алуға кедергі келтіретін органикалық қосылыстар бар.

*Мұнай кен орындарының тұзды ерітіндісінен литий алудың өнеркәсіптік технологиялары - қазіргі жағдайы және болашағы*

Ресейлік компания "Экостар-Наутех" ЖШҚ (Новосибирск, Ресей) Сібір платформасында кең таралған хлоридті Na–Ca–Mg типті тұз ерітінділерінің жекелеген кен орындарын литиймен байыту технологиясын жасады. Әзірленген әдіс кең ауқымда сыналды [18, 19]. Технология сипаттамасына сәйкес литий алюминий гидроксиді негізіндегі сорбенттерді қолдану арқылы алынады. Келесі қадамда литий иондары Сорбент қабатынан жуылады. Кейіннен кальций мен магний иондары элюаттан тұнбаға түседі. Тазартылған сұйылтылған литий хлориді ерітіндісі буландырғышта немесе кері осмос көмегімен шоғырланған. Содан кейін NaCl және KCl кристалдары бір-бірінен бөлінеді. Құрамында 190-200 кг/м<sup>3</sup> еріген қатты заттар бар Фильтрат кальций мен магний иондарының іздерінен тазартылады. Соңғы кезеңде литий карбонаты тұнбаға түседі [19]. Литийді тікелей алудың жаңа әдістерін әзірлеуге қатысты жақында жарияланған көптеген ғылыми еңбектерге қарамастан, жоғарыда сипатталған барлық дерлік жағдайларда литийді мұнай кәсіпшілігінің тұзды ерітінділерінен үлкен масштабта (зертханалық ерітінділерге қарағанда) алу үшін тек литий-ионды електердегі адсорбция процестері қолданылады. Ең жиі қолданылатын материалдар жиырма жылдан астам уақыттан бері белгілі материалдар: марганец оксидтері, титан оксидтері және қабатты алюминий гидроксидтері. Қазіргі уақытта қайта зарядталатын батареяларда қолдануға жарамды таза литий карбонатын алғанға дейін технологиялық процесті дамытуға және экстракция технологиясын жан-жақты дамытуға бағытталған.

**Қорытынды.** Ұсынылған заманауи зерттеуге сәйкес, мұнай кәсіпшілігі тұзды ерітіндісінен қайта зарядталатын батареялар үшін литий карбонатын өндіру процесі көп сатылы болады, кем дегенде келесі қадамдарды қамтиды:

- мұнай кәсіпшілігінің тұзды ерітіндісін алдын ала өңдеу, соның ішінде органикалық қосылыстарды, қалқыма бөлшектерді, коллоидты кремний диоксидін және бораттарды жою;

- Литий-ионды електерді пайдаланып литий алу;

- Алынған литий концентратын тазарту (яғни кальций, магний, стронций және басқа қоспаларды кетіру);

- Тазартылған литийдің тұзды ерітіндісін қышқыл ерітіндіде тұнбаны еріту мүмкін болатын концентрацияға жеткенге дейін кері осмос, мембраналық процестер немесе булану арқылы концентрациялау және литий тұзының концентрацияланған ерітіндісінен литий карбонатын немесе фосфатын тұндыру. 🌐

*Қаржыландыру.* Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландырды (грант № AP14869185).

## ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Yubo Liu, Baozhong Ma, Yingwei Lü. A review of lithium extraction from natural resources. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. Volume 30, Number 2, February 2023, Page 209. <https://doi.org/10.1007/s12613-022-2544-y>
- 2 William T. Stringfellow, Patrick F. Dobson. Technology for the Recovery of Lithium from Geothermal Brines. *Energies* 2021, 14, 6805. <https://doi.org/10.3390/en14206805>
- 3 Li, L.; Deshmane, V.G.; Paranthaman, M.P.; Bhave, R.; Moyer, B.A.; Harrison, S. Lithium Recovery from Aqueous Resources and Batteries: A Brief Review. *Johns. Matthey Technol. Rev.* 2018, 62, 161–176. [CrossRef].
- 4 Paranthaman, M.P.; Li, L.; Luo, J.Q.; Hoke, T.; Ucar, H.; Moyer, B.A.; Harrison, S. Recovery of Lithium from Geothermal Brine with Lithium-Aluminum Layered Double Hydroxide Chloride Sorbents. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 13481–13486.
- 5 Chaban, M.O.; Rozhdestvenska, L.M.; Palchyk, O.V.; Dzyazko, Y.S.; Dzyazko, O.G. Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub>. *Appl. Nanosci.* 2019, 9, 1037–1045.
- 6 Feng, Q.; Miyai, Y.; Kanoh, H.; Ooi, K. Li<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup> extraction and Li<sup>+</sup> insertion reactions with LiMg<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> spinel in the aqueous phase. *Chem. Mater.* 1993, 5, 311–316.
- 7 Talens Peiró, L.; Villalba Méndez, G.; Ayres, R.U. Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook. *JOM* 2013, 65, 986–996.
- 8 Kumar, A.; Fukuda, H.; Hatton, T.A.; Lienhard, J.H. Lithium recovery from oil and gas produced water: A need for a growing energy industry. *ACS Energy Lett.* 2019, 4, 1471–1474.
- 9 Yang, H.-J.; Li, Q.-H.; Li, B.; Guo, F.-Q.; Meng, Q.-F.; Li, W. Optimization of operation conditions for extracting lithium ions from calcium chloride-type oil field brine. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2012, 19, 290–294.
- 10 Т.Д. Ланина, И.Ю. Быков. Извлечение лития из высокоминерализованных пластовых вод нефтяных месторождений // <https://izvestia.komisc.ru/Archive/i01/lanina.pdf>
- 11 Немудрый А.П., Исупов В.П., Коцупало Н.П. Взаимодействие кристаллического гидроксида алюминия с водными растворами солей лития // *Изв. СО АН СССР*, 1984. Вып. 4. С. 47-51.
- 12 Jang, E.; Jang, Y.; Chung, E. Lithium recovery from shale gas produced water using solvent extraction. *Appl. Geochem.* 2017, 78, 343–350.
- 13 Lee, J.; Chung, E. Lithium recovery by solvent extraction from simulated shale gas produced water—Impact of organic compounds. *Appl. Geochem.* 2020, 116, 104571.
- 14 Murphy, O.; Haji, M.N. A review of technologies for direct lithium extraction from low Li<sup>+</sup> concentration aqueous solutions. *Front. Chem. Eng.* 2022, 4, 1008680.
- 15 Jang, E.; Jang, Y.; Chung, E. Lithium recovery from shale gas produced water using solvent extraction. *Appl. Geochem.* 2017, 78, 343–350. [CrossRef]
- 16 Lee, J.; Chung, E. Lithium recovery by solvent extraction from simulated shale gas produced water—Impact of organic compounds. *Appl. Geochem.* 2020, 116, 104571. [CrossRef]
- 17 Zante, G.; Trébouet, D.; Boltoeva, M. Solvent extraction of lithium from simulated shale gas produced water with a bifunctional liquid. *Appl. Geochem.* 2020, 123, 104783. [CrossRef]

- 18 Ryabtsev, A.D.; Kotsupalo, N.P.; Kurakov, A.A.; Nemkov, N.M.; Vakhromeev, A.G. Rational use of multicomponent brines extracted together with oil. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020, 54, 756–761. [CrossRef]
- 19 Ryabtsev, A.D.; Titarenko, V.I.; Kotsupalo, N.P.; Menzheres, L.T.; Mamylova, E.V.; Kurakov, A.A.; Nemkov, N.M.; Kurakov, A.A.; Antonov, S.A.; Gushchina, E.P. Method of obtaining lithium concentrate from lithium-bearing natural brines and processing thereof into lithium chloride or lithium carbonate. U.S. Patent No. 11396452, 26 July 2022.