



**Мохунов В. Ю.**  
эксперт ООО «ПИУЦ «Сапфир»  
v.mohunov@aetc-spb.ru



**Гульи Н. И.**  
ведущий специалист ООО «ПИУЦ «Сапфир»  
n.gulyi@aetc-spb.ru

## АНАЛИЗ ТЕНДЕНЦИЙ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

*В настоящей статье приводятся основные аспекты извлечения ценных элементов из гидроминерального сырья. Описываются причины повышенного спроса на металлы, в частности на литий. Авторами представлен обзор исследований 2012-2022 г. по извлечению лития из пластовых и геотермальных вод, в том числе с использованием методов: осаждения, экстракции, сорбции, ионного обмена и др.*

**Ключевые слова:** литий, рассол, концентрация, метод, экстракция, осаждение, сорбция, извлечение, мембрана, гидроминеральное сырье, вода, минерал, ионный обмен, ценные элементы, энергия, исследование.

Увеличение численности мирового населения, рост спроса на ресурсы и ухудшение качества окружающей среды требует незамедлительного изучения альтернативных способов производства энергии. Несмотря на то, что было проведено множество исследований и разработок для более устойчивого производства энергии из возобновляемых источников, ценных полезных ископаемых и минералов по-прежнему в основном зависит от традиционных источников. Наша планета почти на 71% состоит

из воды, а более 80% – это соленые воды. Они называются «рассолами». В рассолах содержится множество ценных минералов. Они распространяется в виде морской воды, «соленых озер» и «подземных вод». Не менее важными являются запасы некоторых ценных полезных ископаемых в океанах, таких как Li, Ni, Au, U, Sr и Rb, которые еще раз указывают на необходимость разработки экономичных методов извлечения их из высококонцентрированных растворов солей (далее рапа).

Основные движущие силы, которые стоят за исследованиями и разработкам в области устойчивого извлечения полезных ископаемых из рассола:

- Во-первых, растущий спрос на сырье требует ускоренной разведки и добычи полезных ископаемых для удовлетворения производственных потребностей. Многочисленные исследования проведены несколькими международными организациями и предсказывают экспоненциальный спрос на определенные жизненно важные элементы, а, следовательно, рост цен в ближайшие десятилетия. Как известно из доклада международного энергетического агентства (МЭА), к 2040 году потребление лития, никеля и графита только в секторе экологически чистой энергетики увеличится почти в 4 раза. Данный рост спроса можно удовлетворить, если изучить альтернативные способы восстановления ресурсов.

- Второй причиной повышенного интереса к добыче полезных ископаемых из рассола является экологический риск для людей и других живых существ, если использовать традиционные наземные способы добычи минералов. Исследование, проведенное в 2017 году, показало, что более 900 тысяч тонн токсичных отходов были выброшены горнодобывающими компаниями в водные пути и представляют серьезную опасность для людей. Это означает, что традиционная наземная добыча полезных ископаемых должна быть сведена к минимуму для поддержания более чистой окружающей среды в долгосрочной перспективе.

В частности, большие объемы солевых запасов (морские и подземные) на всей планете являются привлекательными ресурсами для извлечения ценных полезных ископаемых. Они потенциально могут удовлетворить рост промышленного спроса при минимальном ухудшении состояния окружающей среды. Природные ресурсы, которые добываются из соленых озер и геотермального рассола, в настоящее время являются основными источниками добычи различных полезных ископаемых.

Зарекомендовавшие себя гидрометаллургические методы позволяют извлекать различные ценные элементы, такие как Li, Si, Zn, Mn и другие редкоземельные металлы из природных рассолов. По крайней мере, несколько исследований в разных странах продемонстрировали значительный экономический потенциал извлечения полезных ископаемых из геотермальных рассолов. Они представляют собой разбавленный раствор этих минералов, требующий обязательной стадии «концентрации», прежде чем его можно будет использовать для извлечения полезных ископаемых.

При этом концентрация минералов в геотермальном солевом растворе может достигать порядка  $10^3$  ppm. Концентрация ценных элементов в пластовой воде составляет от 10 до 80 ppm, а иногда достигает 200-300 ppm. Как правило, морская вода, на долю которой приходится более 90% всех рассолов в природе, содержит ценные минералы с гораздо меньшей концентрацией, которая находится в диапазоне  $10^{-1}$ - $10^2$  ppm. Этот факт делает морскую воду в экономическом плане невыгодной для извлечения большинства ценных ископаемых.

Кроме того, во всем мире наблюдается рост интереса и инвестиций в использование рассола попутно добываемой воды извлекаемой при добыче нефти и газа для получения некоторых ценных минералов, которые могут внести положительный вклад в экономику.

### Экономическая эффективность

Если не учитывать геополитические и социально-экономические факторы, которые варьируются в зависимости от региона, экономическая целесообразность извлечения ценных элементов из рассолов определяется тремя факторами:

1. Концентрация элементов в рассоле
  2. Объем сбыта, потребность в элементах и их дефицит
  3. Рыночная цена полезных элементов
- В целом, чем выше значение этих трех факторов, тем выше экономическая целесообразность извлечения этого элемента из рассола.

Среди элементов, которые экономически выгодно извлекать из рассолов, литий имеет первостепенное значение из-за нескольких факторов.

1. Во-первых, запасы лития в природных рассолах оцениваются в  $230 \cdot 10^9$  тонн. При этом пластовые и геотермальные рассолы содержат литий в концентрациях до 100-1000 мг/л, что делает их привлекательным ресурсом для извлечения лития.

2. Во-вторых, ожидается, что коммерческий спрос на литий будет расти в геометрической прогрессии и к 2100 году достигнет 4,5 млн т в год [1]. Очевидно, что помимо электронной промышленности основным потребителем лития по-прежнему будет автомобильная промышленность. В настоящее время карбонат лития и гидроксид лития являются двумя основными соединениями, которые используются в промышленных масштабах при извлечения лития. В течение 2020-2021 годов спрос на эти товары вырос почти на 30%, а цены выросли примерно на 300% (рис. 1).

Таким образом, очевидно, что как спрос, так и цена на литий будут продолжать расти, и требуется уделять больше внимания эффективным методам концентрирования и извлечения лития из существующих природных рассолов.

### Методы концентрирования рассола для извлечения лития

В обычном процессе литиевый рассол сначала концентрируется до необходимой концентрации (около 6000 ppm). Обычно это достигается путем испарения сырой воды в больших мелководных прудах под открытым небом, когда солнечное излучение проникает внутрь водоема (рис.2).

В зависимости от характера рассола и условий окружающей среды выпаривание можно проводить в несколько этапов при сборе солей других элементов, таких как Na, Mg и K. Конечный рассол, богатый хлоридом лития, перекачивается на очистные сооружения, где проводятся химические реакции для получения карбоната

лития товарного качества, который затем служит основным сырьем для получения желаемых соединений лития или металлического лития. Этот испарительный метод требует больших затрат времени и применим не во всех географических точках из-за значительных колебаний климата. Также эффективность этого метода зависит от состава рассола, который сильно варьируется от одного места к другому. Совместное осаждение других ионов с более высокой концентрации может усложнить процесс извлечения лития. Как пример, ионы  $Mg^{2+}$  имеют очень схожий химический состав с ионами  $Li^+$  и могут соосаждаться в виде карбоната магния вместе с карбонатом лития, что значительно усложняет дальнейшее извлечение желаемых солей лития. Кроме того,

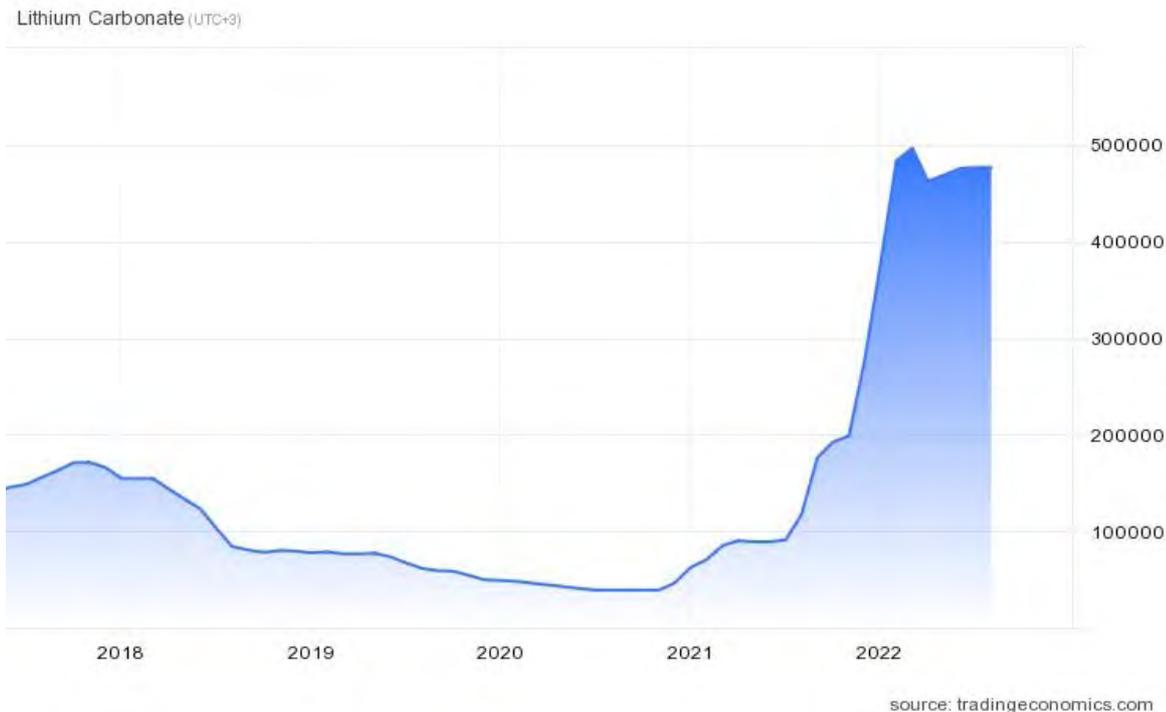


Рис. 1. График роста цен на карбонат лития (китайский юань/тонна)

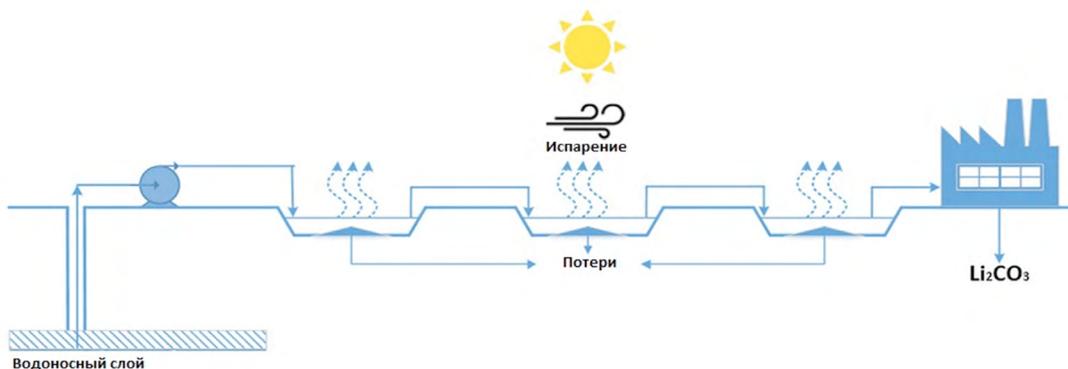


Рис. 2. Схема традиционного процесса испарения и концентрации  $Li_2CO_3$

испарительные технологии с большой потерей воды могут также привести к нехватке воды в прилегающих районах, как это наблюдается в Чили [2]. Принимая во внимание эти недостатки испарительных методов, исследователи сосредоточились на «неиспарительных» технологиях концентрирования рассола, которые мы обсудим в этой статье.

### Осаждение

Методика на основе осаждения достаточно проста и имеет низкую цену, поэтому она является очень привлекательной для многих компаний. В самом раннем периоде, когда ученые пытались осаждасть литий в виде алюмината лития из рассола Мертвого моря, использовался хлорид алюминия при оптимальных условиях pH и температуры. Также сообщалось об осаждении лития в виде карбоната с использованием многоэтапного процесса осаждения [3].

Основной проблемой при осаждении лития является совместное осаждение магния, поэтому исследователи предложили различные методы осаждения в зависимости от относительного соотношения Mg/Li в рассоле.

- Для рассолов, в которых соотношение Mg/Li низкое, распространено «осаждение карбонатов», при котором магний сначала осаждаётся через оксид кальция и затем оседает литий в виде карбоната. Это достигается добавлением карбоната натрия.

- При высоком соотношении Mg/Li, обычно имеющем место в большинстве природных ресурсов рассола, для извлечения лития используются методы «осаждения алюмината» и «осаждения магния».

За последнее время было создано несколько новых и активных материалов для более эффективного извлечения литий из рассола. К ним относятся сплавы Al-Ca, смесь Al-NaCl, которые обеспечивают извлечение лития до 94% из рассолов с высоким соотношением Mg/Li. Разработан специализированный двойной гидроксид хлорида лития с алюминиевым слоем для восстановления более 90% лития недорогим и экологически чистым способом [4]. Осаждение Mg является еще одним подходом к работе с высоким соотношением Mg/Li, поскольку оно позволяет снизить соотношение Mg/Li для удобного извлечения лития. Благодаря оксалатам аммония и карбонату натрия удалось получить 98% Mg при оптимальных условиях реакции. [5]. Также щавелевая кислота эффективна для осаждения более 95% магния в виде оксалата магния в рассоле с отношением Mg/Li до 21.

Исследования показали, что интегрированные и многостадийные методы эффективны для

осаждения 99% магния из соляных растворов с высоким соотношением Mg/Li, к примеру: использование гидроксида кальция и оксалата натрия по отдельности для двухстадийного осаждения [6], использование несколько стадий и химических веществ для селективного извлечения [7], а также использование комбинированного метода кристаллизации-осаждения [8].

При осаждении требуется нагрев раствора до определенной температуры, особенно для извлечения фосфатов. Это энергоемко и сложно для нагревания соляного раствора в больших масштабах.

В **таблице 1** перечислены некоторые из недавних исследований, посвященных извлечению лития из рассола с использованием методов осаждения, а также сведения о температуре реакции и производительности. Несмотря на то, что осаждение это один из старейших методов извлечения лития из солевых источников, этот метод по-прежнему популярен благодаря простоте масштабирования и низкой стоимости.

### Ионообмен и сорбция

С точки зрения стоимости и эффективности ионообменный метод приобретает все больший интерес, демонстрируя превосходную селективность и адсорбцию ионов лития. Более того, этот метод эффективен даже при низких концентрациях лития, что обычно имеет место в большинстве природных рассолов попутно добываемых вод нефтегазовых месторождений [9].

В последние годы широко исследуются очищенные от лития сорбенты на основе марганца и титана, образующиеся при кислотной обработке литий содержащих оксидов [10]. По результатам проведенных исследований, эффективность (степень извлечения) сорбента составила 80%. В то же время сорбенты на основе марганца обладают плохой химической стабильностью из-за их слабой связи металл-кислород, что усложняет процесс изготовления и регенерации [10].

Двойные гидроксиды Li/Al также показали себя хорошими адсорбентами для извлечения лития, что отмечено в ряде публикаций [11]. В оптимальных условиях адсорбционная емкость достигала 7,27 мг.г.<sup>-1</sup> Эффективность адсорбции двойных гидроксидов Li/Al значительно ниже, чем у сорбентов на основе марганца и титана. Относительно более низкая стоимость производства, более простое изготовление и легкая регенерация без необходимости использования кислоты делают его многообещающим кандидатом для восстановления лития.

Также известно о нескольких наноструктурированных сорбентах, которые основаны на оксиде марганца, с высокой емкостью поглощения лития из различных солевых растворов. Од-

Таблица. 1.

Результаты исследований извлечения лития из соляных растворов с использованием методов осаждения

Год	Источник	Реагенты/осадитель	Температура (°C)	Производительность
2014	Рассол соленого озера	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	80	Восстановление: >84% Чистота: 99,6%
2015	Синтетический солевой раствор	Активированные сплавы Al-Ca и Al-Fe	70	Осадки: 94,6%
2018	Рассол соленого озера	Материал на основе алюминия	90	Осадки: 78,3%
2019	Промышленно очищенный рассол	Раствор $\text{NaOH}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3$	60	Восстановление: >85% Чистота: 99%
2019	Искусственный рассол	Метасиликат натрия нонагидрат	25	Восстановление: 86,73%
2020	Рафинированная соляная рапа	Раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	40	Восстановление: 93,2%
2021	Рассол соленого озера	Разработанный Facet $\text{Li}_3\text{PO}_4$	30	Восстановление: 51,62%
2021	Рассол морской воды	Трифосфат натрия	40	Восстановление: 40%

нако высокая стоимость и экологические риски препятствуют их применению в коммерческих масштабах. В **таблице 2** представлено сравнение результатов извлечения лития с помощью ионного обмена и сорбции.

### Экстракция растворителем

Экстракция растворителем является еще одним перспективным методом извлечения лития из рассолов из-за его низкой стоимости и высокого выхода продукта. Идея метода состоит в том, чтобы использовать органические растворители, которые способны растворять значительное количество хлорида лития с хорошей селективностью по отношению к нежелательным солям.

Трибутилфосфат (далее – ТБФ) является наиболее популярным и широко исследуемым экстрагентом для селективного извлечения лития в процессе экстракции растворителем. Например, было обнаружено, что экстракционная система, состоящая из ТБФ, керосина и  $\text{FeCl}_3$ , подходит для извлечения лития из рассолов с высоким соотношением магний/литий. В этой системе ТБФ служит нейтральным фосфорорганическим экстрагентом, а керосин выступает в роли разбавителя.  $\text{FeCl}_3$  способствует совместной экстракции для извлечения лития [12].

В системах, где в качестве экстрагента и соэкстрагента используются ТБФ и  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Li}^+$  соединяется с  $[\text{FeCl}_4]^-$  и в последующем образует комплекс с ТБФ в органической фазе. Это не только требует высоких концентраций кислоты в процессе отпарки, но также требует дальнейшей нейтрализации остаточных кислот в регенери-

рованной органической фазе, что приводит к потере некоторого количества  $\text{Fe}^{3+}$  [13].

В исследовании [14] использовали экстракционную систему на основе  $\beta$ -ноилтрифторацетона, триоктилфосфиноксида и керосина для извлечения лития из морской воды и концентрированной морской воды при различных соотношениях водного раствора и экстрагируемого объема. Эффективность экстракции снижалась с увеличением отношения водного раствора к объему экстракции и оставалась выше для морской воды по сравнению с концентрированной морской водой.

Ионные жидкости с низкой летучестью, низкой температурой плавления и высокой термической стабильностью рассматриваются как многообещающая зеленая альтернатива традиционным разбавителям в качестве экстракционной среды для извлечения лития из различных видов соляных растворов. Так, применение ионных жидкостей в исследованиях [9], [10] и [11] показало увеличение эффективности извлечения лития до 90%.

Сравнение различных систем экстракции и их эффективности при извлечении лития из рассолов представлено в **таблице 3**.

### Мембранные процессы

Применение наноструктурированных мембран представляет большой интерес для извлечения лития. Эта техника имеет многообещающие преимущества из-за ее лучших энергоэффективных характеристик, простой эксплуатации и непрерывности процесса [15].

**Таблица 2.**  
Результаты исследований извлечения лития с помощью ионного обмена и сорбции

Год	Источник лития	Адсорбирующее вещество	Адсорбционная способность (мг. г <sup>-1</sup> )
2018	Концентрированный природный рассол	Оксиды Li-Ti, легированные железом	34,8
2018	Обогащенная соляная вода	Композит MnO <sub>2</sub>	11,06
2019	Природный рассол	Li <sub>1,33</sub> Mn <sub>1,67</sub> O <sub>4</sub>	>50
2019	Вода соленого озера	Нанопроволоки LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	18,6
2019	Синтетический солевой раствор	Легированные алюминием оксиды марганца лития	32,6
2020	Рассол соленого озера	Гранулы H <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	17,2
2020	Рассол соленого озера	Магнитные Li-Al-LDHs	5,83
2020	Искусственный рассол	Пористая нановолокна H <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	59,1
2021	Рассол соленого озера	H <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	8,25
2021	Рассол соленого озера	Li-Al-LDHs	7,27
2021	Синтетический солевой раствор	Многослойный H <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	40
2021	Рассол соленого озера	Порошок литий-ионного сита на основе титана	19,22

**Таблица 3.**  
Результаты исследований различных систем экстракции лития

Год	Источник лития	Экстрагент	Соэкстрагент	Разбавитель	Эффективность экстракции
2018	Рассол соленого озера	ТБФ	FeCl <sub>3</sub>	Керосин	96
2020	Искусственный рассол	ТБФ	FeCl <sub>3</sub>	Диэтилсукцинат	65
2020	Рассол соленого озера	ТБФ	P507, FeCl <sub>3</sub>	Керосин	99,8
2021	Искусственный рассол	ТБФ	NaBPh <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> ClBr	87,65
2021	Искусственный рассол	ТБФ	[N <sub>1888</sub> ][P <sub>307</sub> ], FeCl <sub>3</sub>	Керосин	>70

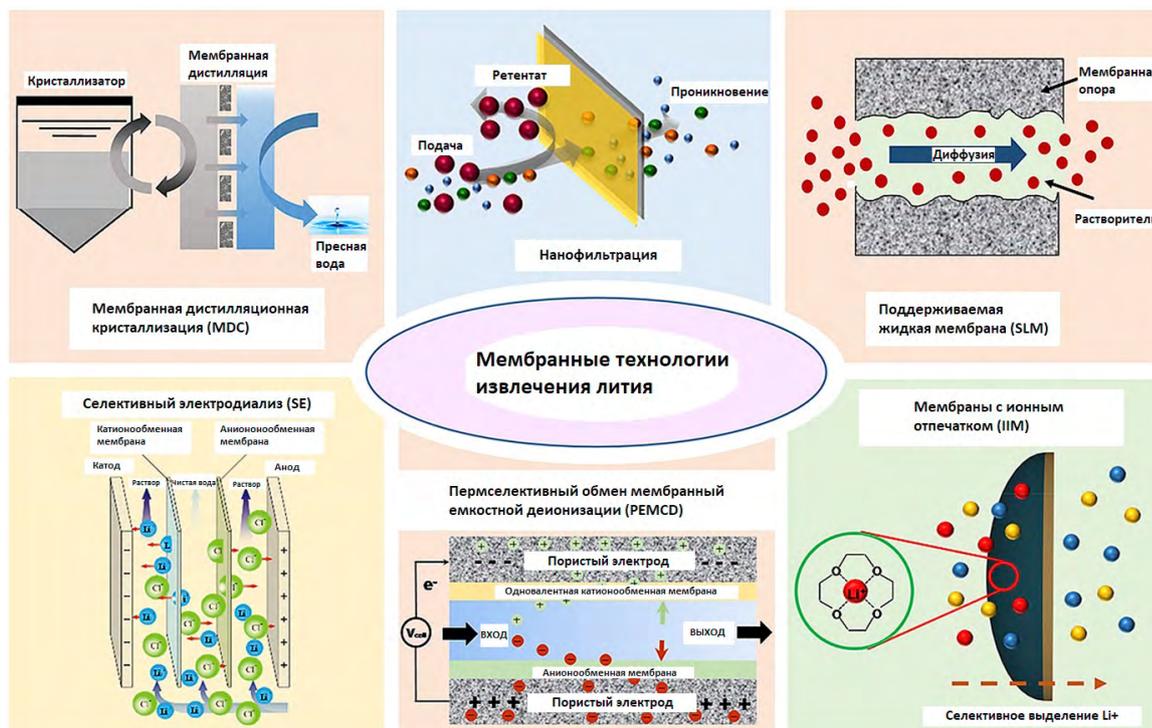
На протяжении нескольких лет в лабораторных условиях исследовались различные методы для извлечения лития из рассола на основе мембран (*рис. 3*). Мембраны нанофильтрации и электродиализа на сегодняшний день являются наиболее распространенными из-за умеренной стоимости, низкого воздействия на окружающую среду и более высокой селективности [15].

В последние годы несколько исследований были сосредоточены на изготовлении полиамидных нанофильтрационных мембран для извлечения лития из источников, богатых магнием. Ионы магния испытывают сильное электростатическое отталкивание от положительно заряжен-

ных мембран. Также было замечено, что характеристики мембраны значительно ухудшаются при более высоких соотношениях Mg/Li [16].

Исследование [6] продемонстрировало, что разделение Li/Mg также можно достичь с помощью отрицательно заряженных мембран. В отличие от положительно заряженных мембран, эти мембраны показали более высокое удержание лития по сравнению с магнием из-за их более высокого поверхностного заряда в растворе LiCl.

В исследовании [3] был предложен комбинированный мембранный процесс дистилляции для извлечения и обогащения. Нанофильтрацию можно использовать в качестве предваритель-



**Рис. 3.**  
Мембранные технологии извлечения лития

ной обработки перед мембранной дистилляцией, что позволяет удалить двухвалентные ионы ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), которые склонны к образованию кристаллов на дистилляционной мембране. Хотя такой способ более устойчив, быстрее и дешевле с точки зрения капитальных затрат, ожидается, что эксплуатационные расходы будут выше, чем у обычных установок по обогащению лития, из-за потребности в тепловой энергии и частой замены мембраны. Следовательно, необходимы дополнительные исследования для снижения эксплуатационных расходов за счет использования отработанного тепла, образующегося в результате промышленных операций.

В последнее время все большую популярность приобретает электродиализ для извлечения лития из соляных растворов. В электродиализе катионообменные и анионообменные мембраны располагаются попеременно. В результате катионы и анионы проходят через соответствующую ионообменную мембрану к соответствующему электроду [9]. Для селективного извлечения лития предложены одновалентные ионообменные мембраны, которые отделяют одновалентные ионы от двухвалентных.

В исследовании [10] приводятся данные о 95% извлечении лития из синтетического рассола, имеющего отношение  $\text{Mg}/\text{Li}$  до 150, с использованием моновалентной катионообменной мембраны в электродиализе. Электродиализ с биполярной мембраной является еще одним пред-

лагаемым подходом к извлечению гидроксида лития из рассола. Будущие исследования должны быть сосредоточены на литие-селективных мембранах с использованием передовых селективных материалов для целевого извлечения лития.

Исследования по извлечению лития с помощью мембранных технологий представлены в **таблице 4**.

### Электрохимические методы

В последние годы были исследованы различные новые электрохимические методы (**рис. 4**) извлечения лития, такие как электродиализ, емкостная деионизация, электрохимически переключаемый ионный обмен [17]. В электрохимическом процессе аккумуляторного типа электроды, способные к извлечению ионов, использовались для селективного захвата лития из сырья и высвобождения его в восстанавливающий раствор [5]. Разрабатываемые электроды должны обладать высокой селективностью по отношению к литию, высокой емкостью по литию при низком потреблении энергии и стабильностью при длительной эксплуатации. Процесс ионного обмена с электрохимическим переключением представляет собой эффективный и экологически безопасный процесс, сочетающий электрохимию с ионным обменом, что позволяет извлекать литий даже из соляных растворов с низкой концентрацией [7]. Один из электродов в этом процессе должен иметь возможность быстро

**Таблица 4.**

Результаты исследований выделения лития с использованием технологий на основе мембран

Год	Источник	Материал мембраны	Производительность
2019	Синтетический солевой раствор	Коммерческий полиамид	Поток: 50 литр/ (м <sup>2</sup> .ч) Mg <sup>2+</sup> отклонение: 92%
2020	Искусственный рассол	Модифицированный полиамид [MimAP][Tf2N], функционализированный амином	Поток: 37,8 литр/ (м <sup>2</sup> .ч) Mg <sup>2+</sup> отклонение: 83,8% Li <sup>+</sup> отклонение: 24,4% Li/Mg селективность: 8,12
2020	Синтетический солевой раствор	Полиамид модифицированный PDA/PEI	Поток: 21,33 литр/ (м <sup>2</sup> .ч) Mg <sup>2+</sup> отклонение: 86,7% Li <sup>+</sup> отклонение: 5,34% Li/Mg селективность: 7,15
2020	Синтетический солевой раствор	TiO <sub>2</sub> с покрытием BTESE	Поток: 57 литр/ (м <sup>2</sup> .ч) Mg <sup>2+</sup> отклонение: 20,3% Li <sup>+</sup> отклонение: 74,4%
2020	Синтетический солевой раствор	MOF (ZIF-8)/ полипропилен	Li/Mg селективность: 3,87
2020	Синтетический солевой раствор	Оксид марганца Li, легированный магнием Сульфированный PEEK	Li/Mg селективность: 4,82 Li/K селективность: 3,0 Li/Na селективность: 2,17
2021	Синтетический рассол	Слой полиамида на мембране MWCNTs-COOK PES/PEG	Поток: 34,38 литр/ (м <sup>2</sup> .ч) Mg <sup>2+</sup> отклонение: 98,49% Li <sup>+</sup> отклонение: 11,54% Li/Mg селективность: 58,66
2021	Синтетический рассол	Полиамид с привитым PEI	Mg <sup>2+</sup> отклонение: 98,5% Li <sup>+</sup> отклонение: 46,2% Li/Mg селективность: 33,4
2021	Синтетический солевой раствор	Полиамид, модифицированный бромидом диаминоэтимидазола	Поток: 132 литр/(м <sup>2</sup> .ч) Mg <sup>2+</sup> отклонение: 95,8% Li <sup>+</sup> отклонение: 55,6%
2021	Синтетический солевой раствор	HMO/PSS-Na/LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> /сульфонат	Li/Mg селективность: 11,75 (один ион) Li/Mg селективность: 9,1 (смешанный раствор)
2021	Синтетический рассол	Полиамидная мембрана из модифицированного Cu	16,2 ± 2,7 литр/ (м <sup>2</sup> .ч)/бар Li/Mg селективность: 8 ± 1
2022	Синтетический солевой раствор	Кватернизованный бипиридин-модифицированный PEI	Поток: 96,6 литр/ (м <sup>2</sup> .ч) Mg <sup>2+</sup> отклонение: 92%

поглощать и высвободать желаемые ионы из системы путем регулирования электрохимического потенциала.

Кроме того, емкостная деионизация (CDI) вызвала огромный интерес, особенно в сочетании с ионообменными мембранами. Процесс CDI включает селективную адсорбцию анионов и катионов на пористых электродах с помощью электрического поля [4, 9].

Используя принцип работы литий-ионных аккумуляторов, было предложено несколько электрохимических методов селективного извлечения лития из рассола. Эти методы обеспечивают более высокую производительность, минимальные потребности в химикатах для ре-

генерации, более низкое потребление воды и образование отходов, а также хороший контроль над производительностью [11].

За несколько лет было изучено несколько электрохимических методов, приведем примеры:

- Селективное извлечение лития из рассола с использованием литий-железо-фосфата (LFP) с углеродным покрытием в качестве среды для интеркалирования лития [3, 8].

- Использование λ-MnO<sub>2</sub> в качестве улавливающего электрода и гексацианоферрат никеля в качестве исключаящего электрода для извлечения лития из рассола соленого озера [4]

- Окислительно-восстановительная система для селективного извлечения лития в тандеме

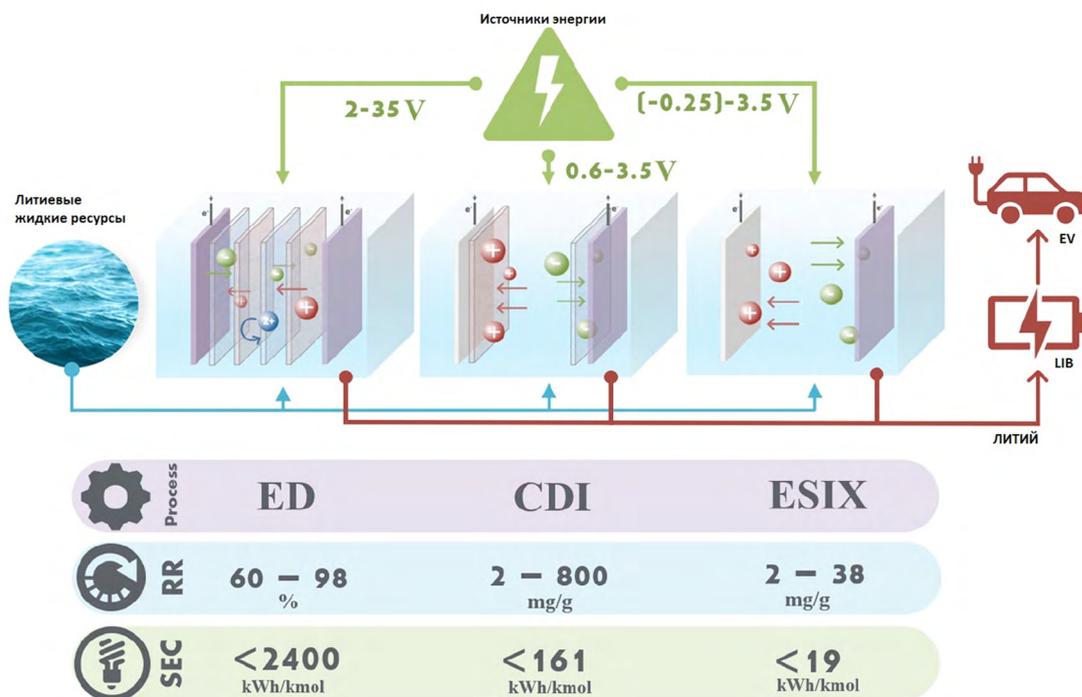


Рис. 4. Электрохимические методы извлечения лития

с непрерывным обогащением исходной воды посредством устойчивой окислительно-восстановительной реакции [4, 5]

Большинство описанных здесь электрохимических методов в значительной степени ограничены потреблением энергии. В недавнем исследовании [7, 9] система ионного обмена с электрическим переключением (ESIX) для эффективного и селективного выделения LiCl из соляных озер использует стратегию собственной рекуперации электрической энергии. Электрическую энергию, генерируемую в процессе поглощения LiCl, было предложено использовать для компенсации энергии, затрачиваемой на десорбцию ионов, а также на регенерацию электродов. Предложенная система не только предлагала хороший ионный обмен Li<sup>+</sup>, но и потребляла очень мало энергии. Кроме того, данный метод может поддерживать 96% поглощения LiCl даже в течение 100 циклов, что делает эту технологию с собственной рекуперацией электрической энергии многообещающим методом извлечения лития из соляных растворов.

Исследования по извлечению лития с помощью электрохимических методов представлены в **таблице 5**.

### Комбинированные методы

Для повышения эффективности извлечения литий из рассола исследователи изучили комбинации различных методов. Для этого мембранная технология оказалась очень эффективной, и было проведено множество исследований по созданию полимерных мембран, содержащих

адсорбенты [17] или ионные жидкости [18]. Такие усовершенствованные мембраны, использовали несколько исследователей для извлечения лития из рассола.

Приведем несколько примеров исследования комбинированных методов извлечения лития:

- Экстракция «мембрана жидкость-жидкость» путем изготовления нанопористой ионообменной мембраны на основе PES и сульфированного поли(фенилэфиркетона), а также использовали трибутилфосфат (TBP) в качестве экстрагента и керосин в качестве разбавителя [6].
- Использование нового типа устойчивой к растворителям мембраны на основе блоксополимера поли(этилен-со-винилового спирта) с использованием TBP/керосина в качестве жидкой экстрагирующей системы [4].
- Применение пропитанных пористых PVDF-мембран ионной жидкостью, используя TBP в качестве носителя [1].

Метод адсорбции также показал хорошую синергию с мембранными методами для эффективного извлечения лития из различных видов рассола:

- Адсорбент мембранного типа путем включения шпинели Li<sub>1,33</sub>Mn<sub>1,67</sub>O<sub>4</sub> в поливинилхлорид (PVC) [2].
- Полимерная мембранная резервуарная система MnO<sub>2</sub>-PS, содержащая внутри неорганический ионообменный адсорбент. Авторы включили частицы MnO<sub>2</sub> в качестве ионообменных адсорбентов в полисульфоновую (PS) мембрану для извлечения лития из морской воды [3].

**Таблица 5.**
*Результаты исследований извлечения лития из рассолов с использованием электрохимических методов*

Год	Источник	Электроактивные материалы	Энергопотребление (Вт/моль L <sup>-1</sup> )	Чистота продукта, %	Эффективность экстракции
2017	Имитация рассола	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Li <sub>1-x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	18	-	22
2017	Имитация концентрированной морской воды	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Li <sub>1-x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	18,6	-	21
2018	Имитация рассола	Li <sub>1-x</sub> Ni <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> Ag	2,6	96,4	10,83
2019	Имитация рассола	Li <sub>1-x</sub> Ni <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub> Ag	1,32	98,14	8,74
2019	Имитация рассола	λ-MnO <sub>2</sub> Ag	3,07	99	10,1
2019	Имитация рассола	PPy HKUST-1	-	-	37,55
2020	Имитация рассола	LiNi <sub>0,038</sub> Mo <sub>0,012</sub> Mn <sub>1,95</sub> O <sub>4</sub> Ni <sub>0,038</sub> Mo <sub>0,012</sub> Mn <sub>1,95</sub> O <sub>4</sub> / AC	7,91	97,2	14,4
2020	Имитация рассола	PPy/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> AC	1,41	97,37	12,84
2021	Имитация рассола	λ-MnO <sub>2</sub>	1,007	-	10,88
2021	Рассол соленого озера	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Li <sub>1-x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	16	-	15-16
2021	Имитация рассола	λ-MnO <sub>2</sub> /LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pt	23,38	-	75,06

• Высокоселективная регенерируемая пористая адсорбирующая ионно-литиевая ситовая мембрана (LISM) для целенаправленного отделения Li<sup>+</sup>. Ключевой конструкцией синтеза LISM является формирование литий-ионного сита с порошком PVDF для получения высокоселективного адсорбента [5].

Помимо этого, в последние годы сообщалось о нескольких новых подходах к извлечению лития с помощью комбинированных систем, к ним относятся [5]:

- мембраны с ионным отпечатком (IIM),
- ионно-литиевые ситовые мембраны (LISM),
- мембранная дистилляционная кристаллизация (MDC),
- мембранная емкостная деионизация (MCDI).

В **таблице 6** представлено сравнение адсорбционной способности лития комбинированных методов извлечения лития

### Проблемы извлечения лития из рассола Жизнеспособность

На фоне успехов новых методов извлечения лития одной из самых больших проблем является их долгосрочная жизнеспособность.

Важнейший вопрос «Как управлять огромными объемами отработанного солевого раствора, оставшегося после извлечения лития?». Большинство опубликованных исследований упускают этот вопрос, и общее понимание состоит в том, чтобы утилизировать этот рассол обратно в подземные водоносный горизонты и близлежащие озера. Тем не менее, такая практика резко изменит состав естественных запасов рассола и может привести к дополнительным осложнениям следующих циклов добычи.

Еще одним вопросом является угроза, создаваемая водной экосистеме из-за существенно измененного состава отработанной рапы. Для некоторых методов требуется большой объем пресной воды, и в зависимости от географического положения, постоянная подача таких больших объемов может оказаться невозможной в долгосрочной перспективе. А при экстракции растворителем огромные остаточные объемы органических растворителей и жидкостей, используемых для экстракции, создают серьезные экологические проблемы.

Кроме того, хотя мембранные методы имеют преимущества большого выделения лития, в то

Таблица. 6.

Информация о адсорбционной способности лития для комбинированных систем

Год	Источник	Материал мембраны	Адсорбционная способность
2018	Синтетический солевой раствор	GO/PVDF, функционализированный краун-эфиром	Статическая: 24,25 мг/г <sup>-1</sup>
2020	Синтетический солевой раствор	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> на подложке Li <sub>4</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	Статическая: 22,9 мг/г <sup>-1</sup> Динамическая: 9,74 мг/г <sup>-1</sup>
2021	Синтетический рассол	Полное нитриловое волокно из сульфированного полиариленового эфира	Статическая: 20,54 мг/г <sup>-1</sup>
2021	Синтетический солевой раствор	GO/chitosan/PVA, функционализированный краун-эфиром	Статическая: 168,5 мг/г <sup>-1</sup>

же время высокое потребление энергии делает процесс неустойчивым в более широком масштабе. Как правило, это актуально для рассолов с низким содержанием лития, что характерно для большинства естественных природных рассолов подземных вод, например, добываемых попутно с нефтью и газом. Так что оптимизация энергопотребления требует серьезного внимания к этому передовому способу получения лития.

Кроме того, чрезмерное извлечение лития из природного рассола еще больше привело к проблемам нехватки воды. Например, ученые предупредили, что продолжение добычи лития в Салар-де-Атакама в Чили (на долю которого приходится 25% мировых запасов лития) нарушит водоснабжение близлежащих районов [3]. Раствор для опреснения обратного осмоса может быть использован как источник извлечения лития, поскольку источник лития одновременно используется для производства воды и лития.

Неиспарительные технологии извлечения лития снизят потери воды в водоносных горизонтах, поскольку существует возможность повторной закачки соляных растворов, лишенные лития в пласты [6]. Но ситуация может усугубиться из-за разбавления источников рассола соляным раствором, не содержащим лития. Это также требует отдельного исследования и анализа.

### Расходы

В дальнейшем стоимость любой системы извлечения лития будет делиться на «капитальные» и «эксплуатационные» затраты. В целом стоимость всех передовых технологий извлечения литий значительно выше, чем традиционные испарительные методы из-за использования дорогостоящих материалов и устройств.

Хотя сорбционный метод оказался высокоэффективным с точки зрения извлечения лития и селективности, даже для рассолов с низким содержанием лития, большинство передовых сорбентов коммерчески недоступны, а их синтез требует больших затрат и времени.

Из-за высокой стоимости оборудования, мембранные методы не могут быть широко распространены. Для того чтобы получить ионообменные мембраны необходимо вложить в них большие первоначальные инвестиции, которые могут быть неоправданными. Также, образование накипи в мембране, которое приводит к постоянному снижению потока, является общей и серьезной проблемой во всех мембранных системах, которые несут за собой значительные эксплуатационные расходы.

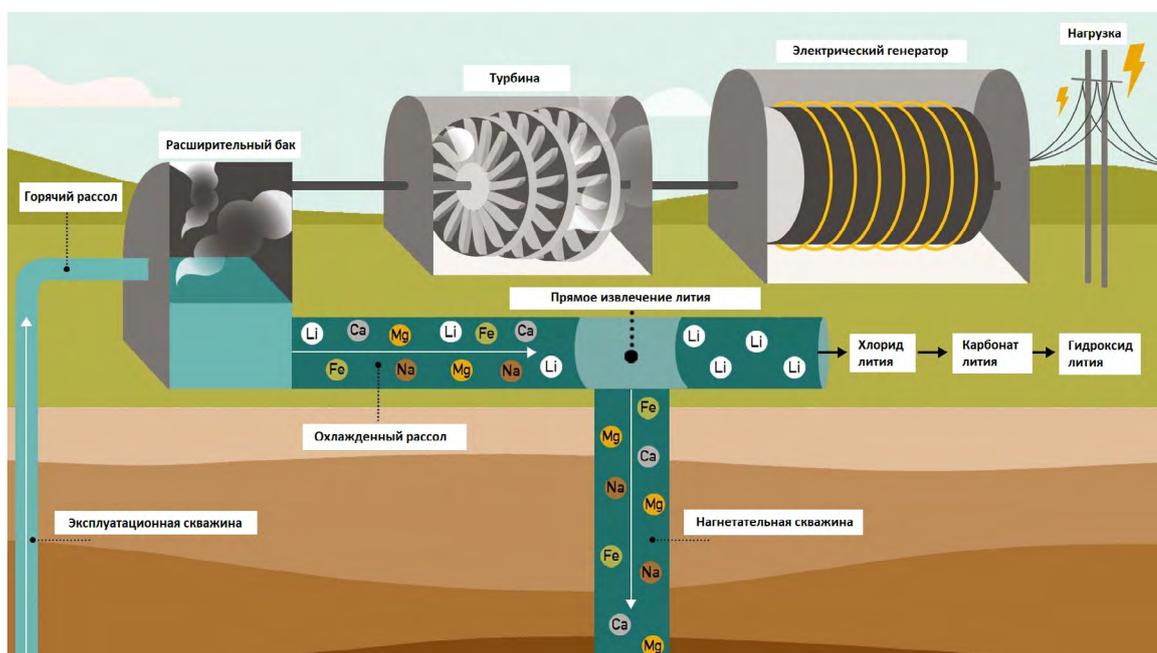
Предварительная обработка рассола, необходимая для удаления примесей перед его использованием в качестве сырья, также увеличивает эксплуатационные расходы, которые могут быть значительными в зависимости от источника рассола.

При использовании электрохимических методов низкое поглощение лития активными электродами резко увеличивает стоимость материала, что ограничивает масштабирование этой технологии для извлечения лития [7].

Детальный технико-экономический анализ Палома Ортис-Альбо (Университет Кантабрии, кафедра химической и биомолекулярной инженерии, Испания) показал, что большинство современных методов извлечения лития экономически нецелесообразно для крупномасштабного внедрения. [5] Но ситуация меняется, рыночная стоимость карбоната лития в 2022 году резко возросла, по сравнению с 2016-2018 годами, когда выполнялся данный сравнительный анализ.

### Технологии

Китай довел технологии извлечения лития из соленых озер и геотермальных рассолов до промышленного уровня, сыграв на мировом рынке особую роль.[4] Химическая экстракция была наиболее подходящей технологией извлечения лития из рассола китайских соленых озер с высоким соотношением Mg/Li. Несколько других инновационных технологий, включая ионно-литиевые сита, мембранное разделение и электролиз, также стали потенциальными вариантами.



**Рис. 5.** Извлечение лития из геотермального рассола с выделением энергии

Но это связано с высокой концентрацией лития в этих соляных растворах, что делает применение этих методов очень практичным.

Однако, когда речь идет об извлечении лития из рассола морской воды, которая содержит большую часть мировых запасов лития, уровень технологической готовности (TRL) этих передовых методов оценивается как 3 по шкале от 1 до 9 [10]. Это в первую очередь связано с чрезвычайно низкой концентрацией лития в морской воде, что делает эти методы дорогостоящими и энергоемкими. Таким образом, большинство методов по-прежнему ограничены результатами в лабораторных условиях и требуют больших исследований для повышения TRL.

С более широкой точки зрения, высокое энергопотребление является основным технологическим препятствием для широкомасштабного внедрения методов концентрирования рассола [6].

Ожидается, что извлечение лития из геотермальных рассолов будет особенно сложным (рис. 5). Рассол очень горячий, когда выходит из недр, и он содержит богатую смесь многих растворенных минералов в дополнение к литию.

Есть некоторые аспекты, характерные для каждой технологии извлечения рассола, которые требуют значительного внимания, прежде чем их можно будет реализовать в крупном масштабе:

- Методы адсорбции. Их долговременная стабильность и способность к регенерации остаются практическими проблемами, особенно когда концентрация других катионов значительно высока.

- Методы экстракции растворителем сталкиваются с проблемой большой занимаемой площади под оборудование. Были предложены для уменьшения размеров системы на основе смешанного отстойника и центрифуги, но они подвержены сильной коррозии.

- Мембранные и электрохимические системы очень чувствительны к солесодержанию источника, особенно в отношении потребления энергии, и поэтому необходимо разработать системы, которые могут учитывать эту изменчивость.

### Выводы и перспективы

При стремительном росте рынка портативной электроники и электромобилей, а также по мере быстрого роста индустрии мобильных устройств необходимо уделять внимание устойчивому извлечению лития из альтернативных ресурсов для поддержания баланса спроса на рынке. При использовании обычных испарительных технологий для извлечения лития на соляных озерах и геотермальных источниках, вероятно не удастся удовлетворить растущие потребности.

Если новые технологии дают определенное преимущество перед традиционными методами, можно сделать вывод, что использование комбинированных систем имеет наибольший потенциал для коммерциализации. На основе методов адсорбции можно создать более простую конструкцию, повысить эффективность извлечения для рассолов с низкой концентрацией лития. Однако большинство разработанных адсорбентов имеют плохую регенерируемость и низкую селективность.

Чтобы решить эту проблему, предлагается комбинация сорбционного метода извлечения литий с «электрохимическим» и «мембранным». Это может быть приемлемым вариантом для более высокого выхода и чистоты продукции. Так адсорбенты, объединенные с мембраной, облегчают регенерацию по сравнению с гранулированными или порошкообразными формами из-за легкости разделения. Помимо этого, в гибридной конфигурации можно ожидать, что комбинированный эффект адсорбции и фильтрации может потенциально повысить общую эффективность адсорбентов.

В настоящее время существует острая необходимость в улучшении методов предварительной обработки рассолов для облегчения концентрации и этапов последующей обработке. Это может

помочь сделать крупный прорыв по извлечению лития из рассола современными методами.

Хоть все исследования, представленные в этой статье, и предполагают многообещающие результаты по извлечению лития, в большинстве из них представлены методы для синтетических растворов. Результаты этих исследований могут быть невоспроизводимы для настоящих рассолов.

Также необходимо провести всесторонний технико-экономический анализ для повышения эффективности (TRL) новых методов извлечения лития, чтобы их можно было использовать в промышленных масштабах.

В будущем исследования будут сосредоточены на расширении лабораторных технологий, чтобы проанализировать возможности масштабирования наиболее эффективных методов. 

#### Литература

1. Хандзиро А., Кендалл А. Понимание будущего лития // Промышленная экология - 2020 - №1 - С. 80-89.
2. Морс Ян. Вода или минерал? В Чили проходят дебаты по поводу литиевого рассола // UNDARK - 21.12.2020
3. Чон Вун, Донг Джун. Извлечение лития из рассола Уюни Салар // Гидрометаллургия - 2012 - №3 - С. 64-70.
4. Парантаман П., Ли Л., Хоук Т. Извлечение лития из геотермального рассола с литий-алюминиевыми слоистыми двойными гидроксидными хлоридными сорбентами // Экологическая наука и технологии - 2017 - №17
5. Хамзауи А.Х., Мниф А., Хамми Х. Вклад в извлечение лития из рассола // Опренение - 2003 - №158 - С. 221-224.
6. Чон Вун, Донг Джун. Извлечение лития из рассола Уюни Салар // Гидрометаллургия - 2012 - №3 - С. 64-70.
7. Ван Хуайю, Чжун Юань. Извлечение магния и лития из рассолов с высоким соотношением Mg/Li с использованием нового процесса // Гидрометаллургия - 2018 - №175 - С. 102-108.
8. Сяньжун Лай, Сюн Хуэй Чжун. Извлечение лития из рассолов с высоким соотношением Mg/Li методом кристаллизации - осаждения // Гидрометаллургия - 2020 - №192
9. Сюэхэй Нисихама, Кента Ониси. Селективный процесс извлечения лития из морской воды с использованием интегрированных методов ионного обмена // Последние разработки в области экстракции - 2011 - №3 - С. 421-431.
10. Сяньжун Лай, Ицзя Юань. Адсорбционно-десорбционные свойства гранулированного композита и его применение в извлечении лития из рассола // Ind. Eng. Chem. Res. - 2020 - №59 - С. 7913-7925.
11. Цзин Чжун, Сен Линь. Эффективность адсорбции лития и механизм с использованием литий-алюминиевых слоистых двойных гидроксидов в низкосортных рассолах // Опренение - 2021 - №505 - С. 110-115
12. Цзянь Фэн Сун, Лонг Д. Нгием. Добыча лития из китайских озер: возможности, проблемы и перспективы на будущее // Наука об окружающей среде: водные исследования и технологии - 2017 - №4 - С. 37-45
13. Хуэй Су, Чжэн Ли. Извлечение лития из рассола соленого озера с использованием смешанной троичной системы экстракции растворителем // Гидрометаллургия - 2020 - №197 - С. 10-23
14. Цзянь Фэн Сун, Лонг Д. Нгием. Добыча лития из китайских рассолов соленых озер: возможности, проблемы и перспективы на будущее // Наука об окружающей среде: водные исследования и технологии - 2017 - №4 - С. 78-93
15. Чон Вун, Донг Джун. Извлечение лития из рассола Уюни Салар // Гидрометаллургия - 2012 - №3 - С. 64-70.
16. Хандзиро А., Кендалл А. Понимание будущего лития // Промышленная экология - 2020 - №1 - С. 80-89.
17. Хамзауи А.Х., Мниф А., Хамми Х. Вклад в извлечение лития из рассола // Опренение - 2003 - №158 - С. 221-224.
18. Ван Хуайю, Чжун Юань. Извлечение магния и лития из рассолов с высоким соотношением Mg/Li с использованием нового процесса // Гидрометаллургия - 2018 - №175 - С. 178-208.
19. Цзин Чжун, Сен Линь. Эффективность адсорбции лития и механизм с использованием литий-алюминиевых слоистых двойных гидроксидов в низкосортных рассолах // Опренение - 2021 - №505 - С. 160-195
20. Сюэхэй Нисихама, Кента Ониси. Селективный процесс извлечения лития из морской воды с использованием интегрированных методов ионного обмена // Последние разработки в области экстракции - 2011 - №3 - С. 105-123.

UDC 66.081

**V.Yu. Mohunov**, expert Limited Liability Company «Application engineering and training center «Sapphire» (LLC «AETC «Sapphire»), v.mohunov@aetc-spb.ru

**N.I. Gulyi**, leading specialist Limited Liability Company «Application engineering and training center «Sapphire» (LLC «AETC «Sapphire»), n.gulyi@aetc-spb.ru

## ANALYSIS OF TRENDS IN MODERN TECHNOLOGIES FOR THE EXTRACTION OF LITHIUM FROM HYDROMINERAL RAW MATERIALS

**Abstract:** This article includes the main aspects of the extraction of elements from hydromineral raw materials. It describes the reasons for the increased demand for metals, in particular for lithium. The article includes an overview of scientific research of the extraction of lithium from waters, including using methods: precipitation, extraction, sorption, ion exchange, etc.

**Keywords:** lithium, salar brine, concentration, method, extraction, precipitation, sorption, recovery, membrane, hydromineral raw materials, water, mineral, ion exchange, elements, energy, research.