

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-3-86-93>

УДК 556.550.4

СОЛЁНЫЕ ВОДЫ МАНГИСТАУ КАК ОБЪЕКТ ИЗУЧЕНИЯ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ: ПРИРОДНЫЕ И ТЕХНОГЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ

А. К. Серикбаева, А. Н. Боранбаева*

Каспийский университет технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова, Актау, Казахстан

** E-mail для контактов: assiya.boranbayeva@yu.edu.kz*

В работе представлен комплексный анализ содержания лития в водных пробах различного происхождения с целью оценки перспективности их промышленного использования. Установлено, что наиболее целесообразным источником лития является рассол, образующийся при опреснении морской воды на предприятии ТОО «МАЭК», с массовой концентрацией лития 2,10 мг/л (0,0021%). Проведённые спектральные и рентгенофазовые анализы показали, что основной минеральной фазой в твёрдом осадке является сульфат кальция (гипс) с долей до 95,2%, с примесями бассанита (*Bassanite*) и галита (*Halite*). Установлено, что литий преимущественно сохраняется в жидкой фазе после упаривания, что делает целесообразным применение методов извлечения из раствора, таких как ионный обмен, мембранные технологии и сорбционные процессы. Ионно-солевой состав рассолов указывает на натрий-хлоридный тип с высокой минерализацией, наличие сульфатов, магния и других ионов, что требует предварительной подготовки раствора перед извлечением лития. Несмотря на невысокую концентрацию лития, совокупность физических и химических характеристик исследуемых рассолов позволяет рассматривать их в качестве дополнительного источника литиевого сырья.

Ключевые слова: литий, рассолы, морская вода, подземная вода, сточная вода.

ВВЕДЕНИЕ

Президент Касым-Жомарт Токаев, заявляя о больших запасах лития в недрах Казахстана, отметил, что требуются инвестиции в его разведку и разработку. Из зарубежной литературы [1] известно, что литий содержится в составе гидроминерального сырья – рассол, природная вода, а также до 3% в составе руд. Солевые отложения составляют 50–75% мирового производства лития. Литий называют металлом высоких технологий, т. е. он является сырьем для высокотехнических приложений. Существует большой спрос на литий. Хотя литий находится в достаточном количестве во всем мире, получение и извлечение его по-прежнему является сложным и неэффективным процессом.

Сведения по минерализации лития в отчетных документах геологических работ в Республике Казахстан (РК) скудны и носят фактически информационный характер. Литий встречается в трех основных типах месторождений: соленые грунтовые воды, гидротермально модифицированные глины и пегматиты – твердые породы. Основными коммерческими источниками лития являются твердые месторождения в Австралии и Китае, а также соляные месторождения в Аргентине, Чили и Китае [2], месторождения рассолов в США, но промышленное производство лития из рассолов происходит в основном в Южной Америке [3, 4].

Геотермальные жидкости признаны потенциально важными источниками рассолов для производства лития [5–7]. Литий, используемый в аккумуляторах, в основном производится стратификацией соленых озер. Около 60% запасов лития приходится на континентальные рассолы. Геотермальные жидкости –

сложные растворы [8]. Рассол содержит смесь солей, таких как хлориды и сульфаты натрия, калия, кальция, магния, бора и лития, которые извлекаются путем выпаривания в прудах. Наиболее мешающим веществом является магний, который удаляется двухступенчатым осаждением с использованием карбоната натрия (Na_2CO_3) и извести (CaO) [9]. Соотношение лития и магния важно для получения лития, пригодного для использования в батареях [10].

Щелочные металлы, кроме лития, часто встречаются в солевых растворах в концентрациях, в несколько раз превышающих концентрацию лития [8]. Однако из-за гораздо более высоких концентраций натрия и калия, чем лития, в обычных солевых растворах эти элементы могут снизить эффективность сорбции лития [11, 12]. Таким образом, основные элементы и соединения, которые могут препятствовать получению лития, включают другие щелочные металлы (Na, K), щелочноземельные металлы (Mg, Ca, Sr, Ba), железо и неметаллы (Fe, Mn, Pb, Zn) и металлоиды (B, Si, As) [13]. В морских солевых растворах литий является вспомогательным элементом в концентрированном солевом растворе, и для извлечения лития может потребоваться удаление или контроль большинства других распространенных элементов. Для достижения максимальной экономической эффективности конечный продукт лития, такой как карбонат лития, хлорид лития или гидроксид лития, должен быть практически свободным от натрия, калия и других примесей. Например, чтобы получить хлорид лития в качестве электролита, содержание натрия не должно превышать 0,006% [14].

Первоначальный состав солевого раствора обычно определяет производственный процесс, который

включает этапы предварительной обработки, процесс извлечения лития и обработку для удаления примесей из полученного лития [15, 16]. Для геотермальных солевых растворов типичными материалами, концентрация которых должна быть удалена или уменьшена перед выделением лития, являются: кремнезем, магний, кальций и другие металлы [17]. Авторами работ [18, 19] проведены исследования литиевой минерализации в солончаках Чу-Сарыуской депрессии (Западный и Южный Казахстан). Собрано свыше 200 проб рассолов; Li концентрации в открытиях оцениваются на промышленно значимом уровне; дан обзор методики визуального дешифрирования ДЗЗ, полевых и лабораторных исследований в Чу-Сарыуской области; выявлено повышенное содержание лития в рапе и рассолах. Аналитические методы и диапазоны Li-концентраций отражены в работах [20, 21]. Авторы применяли метод капиллярного электрофореза к промышленным подземным водам провинции Шу-Сарысу; измеренная концентрация Li варьировалась от 0,5 до 70 мг/л. В работе [21] применен сорбционный метод для извлечения лития из гидроминеральных рассолов Казахстана; методы испытаны на реальных пробах местных рассолов.

Анализ литиевого потенциала пластовых вод нефтегазовых месторождений Мангышлака показал концентрации от 45 до 196 мг/л Li_2O в залежах Карачаганак, Колкудук, Урихтау и других геологоразведочных структурах. Описаны стратегии и проекты по оценке литиевых запасов в солёных озёрах, озерных рассолах и такырах по всей территории Казахстана [22]. Рассолы солёных озёр и подземных вод Казахстана являются важным источником лития. Наиболее перспективными считаются озёра Тузколь и Сор-Тюз (Актюбинская область), где концентрации лития достигают 10–40 мг/л при высоком содержании калия, натрия и бора. В рассолах Карагандинской и Кызылординской областей выявлено до 50 мг/л лития. Кроме того, литий обнаружен в минеральных термальных и артезианских водах южных регионов (Жамбылская и Туркестанская области), где его содержание может достигать 20 мг/л [23].

В способах извлечения лития присутствие минералов в геотермальных солевых растворах и загрязнение другими химическими веществами может быть важным фактором, ограничивающим получение чистых соединений лития. Кроме того, наличие даже незначительных примесей в растворе лития может повлиять на стоимость конечного продукта лития, полученного из геотермальных жидкостей. Поэтому изучение содержания лития, ионно-солевого и фазового состава важно для выявления рентабельных источников получения лития. Необходимость изучения солёных вод Мангистауского региона, как потенциального источника лития, обусловлена совокупностью геологических, технико-экономических и экологических факторов.

Во-первых, Мангистауский регион характеризуется широким распространением подземных и промышленных солёных вод, в том числе рассолов, сточных концентратов, промывных и упаренных растворов. Эти воды формируются в условиях аридного климата, вблизи Каспийского моря и на глубинных горизонтах с интенсивным испарением и минерализацией, что способствует естественному накоплению лития и других редких элементов.

Во-вторых, регион уже обладает развитой инфраструктурой по опреснению и переработке вод, что создаёт техническую основу для интеграции технологий извлечения лития без необходимости строительства новых водозаборных систем. Объекты, такие как ТОО «МАЭК», Опреснительный завод «Каспий» генерируют большие объёмы рассолов и концентратов, которые в настоящее время не используются как сырьё, но обладают высоким потенциалом для вторичной переработки.

В-третьих, изучение лития в солёных водах отвечает современным приоритетам ресурсосбережения и эколого-экономического развития. Извлечение лития из побочных и ранее неиспользуемых водных потоков позволяет не только увеличить сырьевую базу стратегического металла, но и снизить нагрузку на окружающую среду за счёт утилизации концентратов и сточных вод.

Таким образом, солёные воды Мангистау представляют собой техногенно-природный ресурс с перспективой комплексного освоения, обеспечивая устойчивый и локальный источник лития в условиях возрастающего мирового спроса на этот металл. Мангистау богат солевыми источниками, но данные по их содержанию в литературе отсутствуют. Поэтому изучение гидроминерального сырья Мангистауской области для выявления рентабельных источников лития, исследование ионно-солевого состава для эффективной очистки от примесей и разработки технологии его извлечения являются своевременным и актуальным.

В данной статье проведено исследование характеристик и химического состава различных типов вод Мангистауского региона — сточных, подземных и рассолов, образующихся при опреснении морской воды. Особое внимание уделено определению содержания лития в этих водах как потенциального источника стратегического металла.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования. Для изучения состава на содержание лития были выбраны следующие объекты: рассол, образующийся при опреснении морской воды ТОО «МАЭК»; концентрат от опреснения ТОО «Опреснительный завод «Каспий»; сточная вода ТОО «СП CASPI BITUM»; подземная вода университета Есенова. Эти объекты в качестве источника лития ранее не изучены и являются новыми.

1 объект исследования – Мангистауский атомный энергетический комбинат (МАЭК), снабжает промышленность и население региона электрической энергией, тепловой энергией, водой различного назначения (питьевая, горячая, техническая, дистиллят). Актаускую питьевую воду можно квалифицировать как искусственную, приготовленную на базе дистиллята и минерализованной воды. Дистиллят получают выпариванием морской воды в выпарных аппаратах, а минерализованную воду добывают из местного подземного месторождения Куюлус с глубины около 500 метров. При опреснении морской воды кроме дистиллята (для питьевой воды) образуется концентрированный раствор после дистилляции, который сливается в море, тем самым создавая нагрузку на экосистему Каспия, поэтому возникает необходимость его изучения для дальнейшей утилизации. С МАЭК были отобраны 2 образца: проба №1 отобрана с десяти корпусных установок (ОП). Проба №2 отобрана из меловой заправки с отстойников (пульпа).

2 объект исследования – ТОО «Опреснительный завод «Каспий». Процесс опреснения на заводе начинается с забора воды из Каспийского моря, после чего она поступает на этап предварительной очистки. Сначала из воды удаляются крупные примеси, такие как водоросли и песок, а затем следует более тонкая очистка от микропримесей методом ультрафильтрации. Сердцем всего процесса является основной этап – обратный осмос. Здесь подготовленная морская вода под высоким давлением подается на специальные полупроницаемые мембраны, которые действуют как сверхтонкий фильтр: они пропускают молекулы воды (H_2O), но при этом задерживают до 99,5% всех растворенных солей, минералов (включая характерный для воды Каспийского моря бор) и других примесей. Поскольку после опреснения вода становится практически дистиллированной, заключительным шагом является реминерализация. На этой стадии, чтобы сделать воду пригодной и полезной для питья, в нее добавляют необходимые минералы и соли, такие как ионы кальция и фтора, доводя ее состав до установленных стандартов. С ТОО «Опреснительный завод «Каспий» были отобраны 2 образца: проба №1 отобрана из промывной осветленной воды фильтров (с верхней части песчаной загрузки). Проба №2 отобрана из каскада №2 концентрата.

3 объект исследования – ТОО «СП CASPI BITUM» – крупнейший производитель дорожного битума в РК. Продукцией завода являются нефтяной дорожный битум, модифицированный битум, фасованный битум. Объем водопотребления на заводе составляет 157,34 тыс.м³. Сбросы в поверхностные водные объекты или на рельеф местности (пруды-испарители, поля фильтрации). Производственные и хозяйственно-бытовые сточные воды завода ТОО «СП CASPI BITUM» транспортируются отдельно через общезаводские канализационные коллекторы.

Система очистки воды осуществляется на заводе следующим образом: все сточные воды на заводе сначала перекачиваются на очистную установку, очищенная от основного коллектора вода направляется в пруд усреднения и далее проходит сортировочное сито на механические примеси (осадок, песок), затем перекачиваются насосом во внутренний коагуляционный разрез с целью удаления нефтепродуктов. Вода, коагулянт и полимер, очищенные от нефтепродуктов, осадка и примесей, поступают в подаваемый реакционный резервуар смешивания. После смешивания реагентов вода направляется в самотечную флотационную установку, где с помощью рециркуляционных насосов насыщается поглощенным воздухом. Насыщенная воздухом вода, поступает в промежуточный резервуар, а затем подается насосами к вертикальным автоматическим фильтрам со скорлупой грецкого ореха. Фильтрованная вода в автоматическом фильтре проходит полную очистку в клеточном фильтре и направляется в резервуар очищенных сточных вод. Очищенная вода перекачивается через насосы в усредненный пруд и далее направляется в АО «Kazakhstan Petrochemical Industries» в соответствии с договором на оказание платных услуг по полной очистке воды и после очистки сбрасываются в испарительный пруд, расположенный на расстоянии 5 км. Для исследования выбрана сточная вода после комплекса очистительных сооружений. Ранее при исследовании по очистке сточных вод на гелиоустановке нами обнаружен литий в количестве 7,98 мг/дм³ [24], что вызвало интерес для его дополнительного изучения. Сточную воду упаривали до остаточного объема 500 мл раствора для концентрирования лития.

4 объект исследования – подземная вода на территории университета Есенова, расположенного в 32 мкр. г. Актау. Место отбора проб образца – скважина №1, глубина 35 м. Отобрана 1 проба объемом 1 литр. Подземную воду упаривали до остаточного объема 500 мл раствора для концентрирования лития. Характеристика подземной воды: pH 8,23; запах 1 балл при 20 °C; привкус 0 баллов при 20 °C; цветность 40,2°; окисляемость перманганатная 7,6 мг/дм³; ХПК 80 мг/дм³; сухой остаток 8600 мг/дм³; хлориды 4082,5 мг/дм³; жесткость общая 65 моль/дм³; железо 0,076 мг/дм³; сульфаты 2000 мг/дм³; азот аммиака 6,8 мг/дм³, нитритов 0,06 мг/дм³; нитратов 41,8 мг/дм³; кальций 400,8 мг/дм³; магний 547,2 мг/дм³; гидрокарбонаты 183 мг/дм³; карбонаты 3,0 мг/дм³; натрий 159,6 мг/дм³; калий 159,6 мг/дм³ [25]. Соленость подземной воды из скважины на территории университета составляет 4–6 промилле. Вода используется для орошения зеленых насаждений на территории университета.

Определение лития в водных пробах с концентрацией от 1 до 20 мг/л осуществляется атомно-абсорбционным методом (ААС) с пламенной атомизацией,

в соответствии с [26] и методическими указаниями [27]. Принцип метода основан на измерении интенсивности поглощения атомами лития резонансного излучения на длине волны 670,8 нм. Анализ проводится на атомно-абсорбционном спектрофотометре, оснащённом лампой с полым катодом лития и источником пламени ацетилен/воздух. Перед измерением готовят стандартные растворы лития (1, 5, 10, 15, 20 мг/л) из исходного раствора концентрацией 1000 мг/л, и строят градуировочный график зависимости поглощения от концентрации. Пробы фильтруют, при необходимости разбавляют и подкисляют раствором азотной кислоты (1%) для стабилизации. Измерение проводят методом прямой аспирации раствора в пламя. По полученным значениям поглощения определяют содержание лития по градуировочному графику. При разбавлении пробы итоговое значение пересчитывают с учётом коэффициента разбавления. Контроль точности обеспечивается повторными измерениями и использованием контрольных стандартов. Допустимое расхождение между параллельными определениями не должно превышать 5%. Метод позволяет точно определять литий в природных и техногенных рассолах, морской и сточной воде, с учётом возможных ионных помех со стороны натрия, калия и магния, которые при необходимости устраняются разбавлением или применением модификаторов фона.

Для изучения фазового состава исследуемых объектов применялся рентгенодифрактометрический анализ на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $CuK\alpha$ -излучением, β -фильтр. Условия съемки дифрактограмм: $U=35$ кВ; $I=20$ мА; съемка θ - 2θ ; детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) Release 2022 и дифрактограмм чистых от примесей минералов. Для основных фаз проводился расчет содержания. Возможные примеси, идентификация которых не может быть

однозначной из-за малых содержаний и присутствия только 1–2 дифракционных рефлексов или плохой кристаллизованности.

Физико-химические параметры воды определены в соответствии с [28]. Отбор проб проведен согласно [29, 30]. Для выявления элементных составов использованы спектральные методы анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены результаты анализа на содержание лития в исследуемых образцах, а именно в морской воде Опреснительного завода «Каспий», рассоле ТОО «МАЭК», подземной воде Университета имени Ш. Есенова и сточной воде ТОО «СП CASPI BITUM».

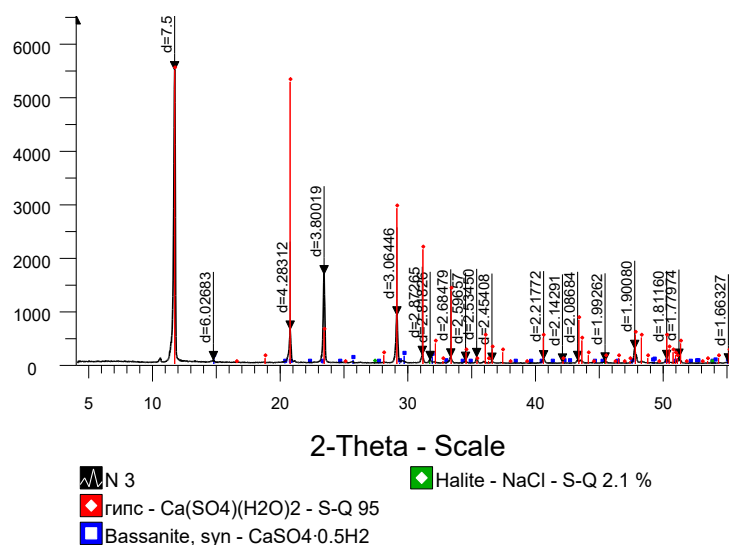
Сравнительный анализ содержания лития в представленных образцах различных предприятий Мангистауского региона показал значительные различия по концентрации элемента как в жидких, так и в твердых фазах. Наиболее перспективным источником лития является рассол, предоставленный ТОО «МАЭК», в котором содержание лития достигает 2,1 мг/л – это наивысший показатель среди всех исследованных жидких образцов. После упаривания данного рассола содержание лития в образце твердой соли возрастает до 0,0025% (25 мг/кг), что подтверждает эффективность термического концентрирования. Пульпа, образующаяся в процессе переработки, содержит 0,0012% лития (12 мг/кг), что также остаётся на приемлемом уровне.

В то же время, образцы от ТОО «Опреснительный завод Каспий» и ТОО «СП CASPI BITUM» характеризуются существенно более низкими значениями. Концентрат и сточные воды содержат лишь по 0,25 мг/л лития, что в 8 раз ниже, чем в рассоле МАЭК, а промывная вода – всего 0,12 мг/л. Эти объекты можно рассматривать как дополнительные, но менее эффективные источники при условии переработки больших объёмов воды.

Соль, полученная от упаривания подземной воды, предоставленная Университетом им. Ш. Есенова, содержит 0,001% лития (10 мг/кг), что является минимальным значением среди твердых образцов и ограничивает её промышленную применимость без дополнительного обогащения.

Таблица 1. Содержание лития в исследуемых образцах

Объекты исследования	Типы образцов	Фаза	Содержание лития	В пересчёте на мг/л или мг/кг
ТОО «МАЭК»	рассол	жидкая	2,1 мг/л	2,1 мг/л
	соль от упаривания рассола	твёрдая	0,0025%	25 мг/кг
	пульпа	твёрдая	0,0012%	12 мг/кг
Опреснительный завод «Каспий»	промывная вода	жидкая	0,12 мг/л	0,12 мг/л
	концентрат	жидкая	0,25 мг/л	0,25 мг/л
CASPI BITUM	концентрированный раствор сточных вод	жидкая	0,25 мг/л	0,25 мг/л
Университет им. Ш. Есенова	соль от упаривания подземной воды	твёрдая	0,001%	10 мг/кг



Примечание: Все приведенные дифракционные пики принадлежат только указанным выше фазам. Отмечены характерные дифракционные рефлексы, позволяющие провести идентификацию присутствующих фаз.

Рисунок. Дифрактограмма выкристаллизованного из рассола осадка

Таким образом, по совокупности данных, ТОО «МАЭК» выделяется как наиболее эффективный и целесообразный объект для извлечения лития как из жидкой, так и из твёрдой фазы. Остальные источники могут быть использованы как вспомогательные, в том числе в рамках комплексной переработки вод с целью утилизации и восстановления ценных компонентов.

Рассол, образующийся при опреснении морской воды (ТОО «МАЭК»), где содержание лития больше других и составляло 2,10 мг/л, упаривали до образования кристаллов соли. Фазовый состав осадка представлен в основном в виде сульфата кальция (см. рисунок).

Межплоскостные расстояния и фазовый состав

<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	минерал
7,59823	100,0	гипс
6,02683	1,4	бассанит
4,28312	11,7	гипс
3,80019	30,6	гипс
3,06446	16,6	гипс
2,87265	3,2	гипс
2,81826	1,4	галит
2,68479	2,3	гипс
1,90080	5,2	гипс

На основании результатов рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа установлено, что основным кристаллическим компонентом осадка является гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Его наличие подтверждается характерными дифракционными пиками при межплоскостных расстояниях 7,60 Å, 4,28 Å, 3,80 Å, 3,06 Å и другими. Наибольшая интенсивность (100%) зарегистрирована у главного пика гипса, что свидетельствует о его доминирующем содержании в

минеральной фазе. Кроме того, зафиксированы слабые пики, соответствующие другим минеральным соединениям, таким как бассанит ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) – дегидратированная форма гипса, и галит (NaCl) – минеральная форма хлорида натрия, присутствующие в незначительных количествах.

С помощью рентгеноспектрального анализа установили элементный состав. Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа кристаллических фаз представлены в таблицах 2 и 3:

Таблица 2. Элементный состав осадка, %

Спектр	O	Na	Mg	S	Cl	Ca	Итого
Спектр 1	41,23	2,95	0,87	22,36	4,31	28,28	100,00
Спектр 2	35,41	6,20	1,05	20,54	9,67	27,13	100,00
Спектр 3	34,40	4,44	1,15	23,07	6,61	30,33	100,00
Среднее	37,01	4,53	1,02	21,99	6,86	28,58	100,00

Таблица 3. Фазовый состав осадка, %

Спектр	Na_2O	MgO	SO_3	Cl	CaO	Итого
Спектр 1	3,82	1,38	53,26	4,06	37,47	100,00
Спектр 2	7,85	1,61	47,27	8,76	34,51	100,00
Спектр 3	5,40	1,69	50,67	5,66	36,58	100,00
Среднее	5,69	1,56	50,40	6,16	36,19	100,00

Исходя из результатов проведенного анализа, можно предположить наличие следующих веществ в составе осадка: Na_2O , MgO , SO_3 , Cl, CaO , представленных в виде минералов: гипс, Bassanite, Halite:

Минерал	Формула	Концентрация, %
гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	95,0
бассанит	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	2,7
галит	NaCl	2,1

Данные элементного анализа подтверждают наличие в осадке ключевых химических элементов: кальция (Ca) и серы (S), указывающих на присутствие сульфатных соединений кальция; кислорода (O), преобладающего в водных сульфатах; а также натрия (Na) и хлора (Cl), что подтверждает присутствие NaCl. Магний (Mg) обнаружен в малых количествах и, вероятно, входит в состав примесных или аморфных фаз.

Фазовый состав по оксидам также подтверждает преобладание кальциево-сульфатных соединений: содержание оксида серы (SO₃) составляет в среднем 50,4%, оксида кальция (CaO) – 36,2%. Наличие оксида натрия (Na₂O) и хлора указывает на присутствие галита, а MgO отмечен в следовых количествах.

Таким образом, на основе совокупности данных определён минеральный состав осадка, включающий: гипс (CaSO₄·2 H₂O) – 95,0%, бассанит (CaSO₄·0,5 H₂O) – 2,7%, галит (NaCl) – 2,1%. Осадок преимущественно представлен сульфатом кальция в виде гипса, с незначительными примесями дегидратированной формы и солевых компонентов. Все полученные результаты находятся в хорошем согласии между собой и указывают на высокую степень минерализации и выраженную кристалличность исследованного образца.

В таблице 4 представлен ионно-солевой состав рассола.

Таблица 4. Ионно-солевой состав рассола, мг/дм³

Наименование показателя	Результаты			Метод испытаний
	Промывная вода	Концентрация из каскада	Опреснительная вода	
Хлориды	5631	5631	16979	ГОСТ 26449.1-85
Сульфаты	2240	2240	6940	ГОСТ 26449.1-85
Гидрокарбонат	488,0	488,0	183	ГОСТ 26449.1-85
Кальций	300	300	675	ГОСТ 26449.1-85
Магний	630	630	1815	ГОСТ 26449.1-85
Натрий	3380	3380	10244	ГОСТ 26449.1-85

Проба рассола характеризуется высокой минерализацией и натрий-хлоридным типом, что подтверждается преобладанием хлоридов (Cl⁻ – 5631 мг/л) и натрия (Na⁺ – 3380 мг/л), типичных для морской воды. Существенное содержание сульфатов (SO₄²⁻ – 2240 мг/л) может быть связано с растворением гипса или мирабилита и требует учёта из-за возможной коррозии оборудования. Гидрокарбонаты (HCO₃⁻ – 488 мг/л) обеспечивают буферную ёмкость раствора и способствуют стабилизации pH, формируясь в результате взаимодействия углекислого газа с карбонатами. Калий (K⁺ – 300 мг/л) представляет интерес как ценный компонент для производства удобрений, особенно в условиях высокой минерализации. Присутствие магния (Mg²⁺ – 630 мг/л) типично для подземных вод, однако, его высокая концентрация может

осложнять извлечение лития, требуя предварительной очистки раствора.

Из приведенных данных видно, что ведущим анионом является хлор, среди катионов доминирует натрий. Содержание натрия, магния и калия находится в соотношении Na ≥ Mg ≥ Ca, концентрация хлорида натрия значительно выше.

Выводы

На основании комплексного анализа образцов, полученных из различных водных источников, установлено, что наиболее перспективным источником лития является рассол, образующийся при опреснении морской воды на предприятии ТОО «МАЭК». Массовая доля лития в этом рассоле составляет 0,0021%, что соответствует концентрации 2,10 мг/л, значительно превышающей содержание лития в других исследованных образцах, включая подземные и сточные воды.

Анализ распределения лития в различных продуктах обработки (концентрированных растворах и солях) показал, что литий преимущественно сохраняется в жидкой фазе, а не осажается в упаренной соли. Это подтверждается низкой концентрацией лития в твёрдом остатке (0,0025%) после упаривания рассола, что имеет важное значение при выборе технологии его извлечения. Предпочтительными методами могут быть ионный обмен, мембранные процессы или сорбция из жидкой фазы, а не переработка твёрдого остатка.

Рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализ выкристаллизованного из рассола осадка показал, что основная минеральная фаза представлена гипсом (CaSO₄·2 H₂O) с содержанием до 95,0%, с незначительными примесями бассанита (2,7%) и галита (2,1%). Это подтверждается характерными дифракционными пиками гипса и преобладанием кальция и серы в составе осадка. Анализ по оксидам также указывает на доминирование сульфатно-кальциевых соединений (SO₃ – 50,4%, CaO – 36,2%).

Дополнительно, ионно-солевой состав рассола подтверждает его натрий-хлоридный тип, характерный для морской воды, с преобладанием Cl⁻ (5631 мг/л) и Na⁺ (3380 мг/л). Существенное содержание Mg²⁺ (630 мг/л) может усложнить процессы селективного извлечения лития и требует предварительной очистки. Также присутствуют сульфаты, гидрокарбонаты, кальций и калий, что указывает на высокую минерализацию раствора.

Таким образом, рассол от опреснения морской воды (ТОО «МАЭК») является наилучшим объектом для промышленного извлечения лития среди исследованных источников. Его высокая минерализация, преобладание лития в жидкой фазе и стабильный фазовый состав упрощают дальнейшее проектирование процессов разделения и извлечения ценных компонентов. Содержание лития 2,10 мг/л (или 0,0021% по массе) само по себе считается низким, но не исключает рентабельности извлечения – особенно при

определённых условиях. Рассол ТОО «МАЭК» содержит в 10–12 раз больше лития, чем морская вода, но значительно меньше, чем богатые природные источники.

Финансирование

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP22686075).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- William T. Stringfellow and Patrick F. Dobson. Technology for the Recovery of Lithium from Geothermal Brines: A review // *Energies*. – 2021. Vol. 14 (20). – Art. no. 6805. <https://doi.org/10.3390/en14206805>
- Tadesse, B.; Makuei, F.; Albijanic, B.; Dyer, L. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review // *Miner. Eng.* – 2019. – Vol. 131. – P. 170–184. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.023>
- Meng, F.; McNeice, J.; Zadeh, S.S.; Ghahreman, A. Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries // *Miner. Process. Extr. Met. Rev.* – 2019. – Vol. 42. – P. 123–141. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1668387>
- Mohr, S.H.; Mudd, G.M.; Giurco, D. Lithium Resources and Production: Critical Assessment and Global Projections // *Minerals*. – 2012. – Vol. 2. – P. 65–84. <https://doi.org/10.3390/min2010065>
- Neupane, G.; Wendt, D.S. Assessment of mineral resources in geothermal brines in the US. In *Proceedings of the 42nd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford, CA, USA, 13–15 February 2017; Stanford University: Stanford, CA, USA, 2017.
- Neupane, G.; Wendt, D.S. Potential economic values of minerals in brines of identified hydrothermal systems in the US // *Trans.-Geotherm. Resour. Coun.* – 2017. – Vol. 41. – P. 1938–1956.
- Simmons, S.; Kirby, S.; Verplanck, P.; Kelley, K. Strategic and critical elements in produced geothermal fluids from Nevada and Utah. In *Proceedings of the 43rd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford, CA, USA, 12–14 February 2018; Stanford University: Stanford, CA, USA, 2018.
- Gallup, D.L. Geochemistry of geothermal fluids and well scales, and potential for mineral recovery // *Ore Geol. Rev.* – 1998. – Vol. 12. – P. 225–236. [https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(98\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(98)00004-3)
- Hund, K.; Porta, D.L.; Fabregas, T.P.; Laing, T.; Drexhage, J. Minerals for Climate Action: The Mineral Intensity of the Clean Energy Transition; World Bank Publications: Washington, DC, USA, 2020.
- Xu, P.; Hong, J.; Qian, X.M.; Xu, Z.W.; Xia, H.; Tao, X.C.; Xu, Z.Z.; Ni, Q.Q. Materials for lithium recovery from Salt Lake brine // *J. Mater. Sci.* – 2021. – Vol. 56. – P. 16–63. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05019-1>
- Snydacker, D.H.; Hegde, V.I.; Aykol, M.; Wolverson, C. Computational Discovery of Li-M-O Ion Exchange Materials for Lithium Extraction from Brines // *Chem. Mater.* – 2018. – Vol. 30. – P. 6961–6968. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03509>
- Shi, X.C.; Zhou, D.F.; Zhang, Z.B.; Yu, L.L.; Xu, H.; Chen, B.Z.; Yang, X.Y. Synthesis and properties of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ and its adsorption application // *Hydrometallurgy*. – 2011. – Vol. 110. – P. 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.09.004>
- Perez, W.; Barrientos, H.A.C.; Suarez, C.; Bravo, M. Method for the Production of Battery Grade Lithium Carbonate from Natural and Industrial Brines // U.S. Patent 8,691,169 B2, 8 April 2014.
- Munk, L.; Hynek, S.; Bradley, D.C.; Boutt, D.; Labay, K.A.; Jochens, H. Chapter 14: Lithium brines: A global perspective // *Rev. Econ. Geol.* – 2016. – Vol. 18. – P. 339–365.
- Meecham, P.M.; Wong, N.; Andric, M. Method and apparatus for the treatment of water with the recovery of metals // U.S. Patent Application 2020/0299805 A1, 24 September 2020.
- US Geological Survey // Mineral Commodities Summary 2020; U.S. Geological Survey: Reston, VA, USA, 2020; P. 204.
- Grosjean, C.; Miranda, P.H.; Perrin, M.; Poggi, P. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2012. – Vol. 16. – P. 1735–1744. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.023>
- Баратов Р. Т., Абишева С. Ж., Карлыгашева А. Б. Перспективы литиеносности приповерхностных вод солончаков Чу-Сарысуьской впадины // *Минеральные ресурсы Казахстана*. – 2023. – №4. – С. 22–29. URL: <https://minmag.kz> [Baratov R. T., Abisheva S. Zh., Karlygasheva A. B. Perspektivy litienosnosti pri-poverkhnostnykh vod solonchakov Chu-Sarysuyskoy vpadiny // *Mineral'nye resursy Kazakhstana*. – 2023. – No. 4. – P. 22–29. (In Russ.)]
- Baratov R.T., Abisheva S.Zh., Karlygasheva A.B. Lithium and Gold Content in Salt Domes and Saline Lands of Western and Southern Kazakhstan // *Applied Sciences*. – 2024. – Vol. 14(12). – Art. no. 5351. <https://doi.org/10.3390/app14125351>
- Ченсизбаев Д.К., Аденова А. Ж., Кошпанова А.Е. Определение содержания лития в промышленных водах методом капиллярного электрофореза // *Вестник НАН РК. Серия химии и технологии*. – 2023. – №3(453). – С. 60–68. <https://journals.nauka-nanrk.kz> [Chensizbaev D.K., Adenova A. Zh., Koshpanova A.E. Opredelenie soderzhaniya litiya v promyshlennykh vodakh metodom kapillyarnogo elektroforeza // *Vestnik NAN RK. Seriya khimii i tekhnologii*. – 2023. – No.3(453). – P. 60–68. (In Russ.)]
- Каршигина Л.З., Абишева С. Ж., Бочевская Е.Н. и др. Сорбционные методы извлечения лития из гидроминерального сырья Казахстана // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2021. – №12. – С. 35–41. <https://journals.rcsi.science> [Karshigina L.Z., Abisheva S. Zh., Bochevskaya E.N. i dr. Sorbtionnyye metody izvlecheniya litiya iz gidromineral'nogo syr'ya Kazakhstana // *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. – 2021. – No.12. – P. 35–41. (In Russ.)]
- Абсаметов М.Ш., Рябцев И. П. Литиевое сырьё гидроминерального происхождения Казахстана: состояние и перспективы // *Известия НАН РК. Серия геологии и технических наук*. – 2021. – №6(450). – С. 102–110. [Absametov M.Sh., Ryabtsev I. P. Litievoye syr'e gidromineral'nogo proiskhozhdeniya

- Kazakhstana: sostoyanie i perspektivy // Izvestiya NAN RK. Seriya geologii i tekhnicheskikh nauk. – 2021. – No.6(450). – P. 102–110. (In Russ.)]
23. Ченсизбаев Д.Б., Кан С.М. Факторы и условия формирования и освоения промышленных подземных вод южного Казахстана // Горный журнал Казахстана. – 2021. – № 6, – С. 15–20. [Chensizbaev D.B., Kan S.M. Faktory i usloviya formirovaniya i osvoeniya promyshlennykh podzemnykh vod yuzhnogo Kazakhstan // Gornyy zhurnal Kazakhstan. – 2021. – No. 6. – P. 15–20. (In Russ.)]
24. Serikbayeva, A., Taizhanova, L., Suleimenova, B., Altybayeva, Z., Seidalieva, L. Intensification of the Wastewater Treatment Process of a Bitumen Plant with the Production of Recycled Water // Journal of Ecological Engineering. – 2023. – No. 24(2). – P. 295–301. <https://doi.org/10.12911/22998993/157021>
25. Syrlybekkyzy, S., Serikbayeva, A., Suleimenova, B., ... Dzhumasheva, K., Dosymbekova, G. Study of Groundwater Characteristics in Aktau (Kazakhstan) During Joint Desalination and Decontamination Experiment // Ecologica Montenegrina. – 2024. – Vol. 76. – P. 77–84. <https://doi.org/10.37828/em.2024.76.5>
26. ГОСТ 18301–87, ГОСТ 32193.5–2013
27. МУ 08–47/081
28. ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера
29. РД 52.24.309–2016
30. СТ РК ГОСТ Р 51593–2003

МАҢҒЫСТАУДЫҢ ТҰЗДЫ СУЛАРЫ ЛИТИЙ АЛУ ҮШІН ЗЕРТТЕУ НЫСАНЫ РЕТІНДЕ: ТАБИҒИ ЖӘНЕ ТЕХНОГЕНДІК КӨЗДЕР

А. К. Серикбаева, А. Н. Боранбаева*

Ш. Есенов атындағы Каспий технологиялар және инженеринг университеті, Ақтау, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: assiya.boranbayeva@yu.edu.kz

Жұмыста өнеркәсіптік пайдалану перспективасын бағалау мақсатында шығу тегі әртүрлі су сынамаларындағы литийдің құрамына кешенді талдау ұсынылған. Литийдің ең орынды көзі литийдің массалық концентрациясы 2,10 мг/л (0,0021%) болатын «МАЭК» ЖШС кәсіпорнында теңіз суын тұщыландыру кезінде түзілетін тұзды ерітінді болып табылатыны анықталды. Жүргізілген спектрлік және рентгендік фазалық талдаулар қатты шөгіндідегі негізгі минералды фаза бассанит пен галит қоспалары бар 95,2% дейін үлесі бар кальций сульфаты (гипс) екенін көрсетті. Литий негізінен буланғаннан кейін сұйық фазада сақталатыны анықталды, бұл ион алмасу, мембраналық технологиялар және сорбциялық процестер сияқты ерітіндіден алу әдістерін қолдануды орынды етеді. Тұзды ерітінділердің иондық-тұзды құрамы жоғары минералдануы бар натрий-хлорид түрін, сульфаттардың, магнийдің және басқа иондардың болуын көрсетеді, бұл литийді алу алдында ерітіндіні алдын ала дайындауды қажет етеді. Литийдің төмен концентрациясына қарамастан, зерттелетін тұзды ерітінділердің физикалық және химиялық сипаттамаларының жиынтығы оларды литий шикізатының қосымша көзі ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: литий, тұзды ерітінділер, теңіз суы, жер асты суы, ағынды су.

SALT WATERS OF MANGYSTAU AS AN OBJECT OF STUDY FOR LITHIUM EXTRACTION: NATURAL AND MAN-MADE SOURCES

A. K. Serikbayeva, A. N. Boranbayeva*

Caspian University of Technology and Engineering named after Sh. Yessenov, Aktau, Kazakhstan

* E-mail for contacts: assiya.boranbayeva@yu.edu.kz

The paper presents a comprehensive analysis of the lithium content in aqueous samples of various origins in order to assess the prospects for their industrial use. It has been established that the most appropriate source of lithium is brine formed during desalination of seawater at the MAEK LLP enterprise, with a mass concentration of lithium of 2.10 mg/l (0.0021%). Spectral and X-ray phase analyses have shown that the main mineral phase in the solid sediment is calcium sulfate (gypsum) with a fraction of up to 95.2%, with admixtures of bassanite and halite. It has been established that lithium is predominantly preserved in the liquid phase after evaporation, which makes it advisable to use methods of extraction from solution, such as ion exchange, membrane technologies and sorption processes. The ionic-salt composition of the brines indicates a sodium chloride type with high mineralization, the presence of sulfates, magnesium and other ions, which requires preliminary preparation of the solution before lithium extraction. Despite the low concentration of lithium, the combination of physical and chemical characteristics of the studied brines allows them to be considered as an additional source of lithium raw materials.

Keywords: lithium, saline solutions, seawater, underground water, wastewater.