

Торикова М.В., Михеева Е.Д. (ФГУП «ИМГРЭ»)

ПРИРОДНЫЕ РЯДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛИТИЕНОСНЫХ РАССОЛОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ

*Рассматривается роль подземного концентрирования пластовых рассолов подсолевых и межсолевых отложений, а также внутрисолевых линз в накоплении лития. Приводятся схемы последовательного изменения катионного состава рассолов и количества лития в них в процессах сгущения. Выявлены химические типы с максимальными содержаниями лития и максимальной степенью концентрирования. Дается обоснование, исключающее дальнейшее концентрирование и реализацию извлечения лития традиционным путем. Приводится метод технологического извлечения лития для таких рассолов на основе сорбционного обогащения. **Ключевые слова:** литиеносные рассолы, подземное концентрирование, ряды концентрирования, катионный состав рассолов, технология сорбционного обогащения, гидратация.*

Torikova M.V., Mikheeva E.D. (IMGRE)

NATURAL SERIES CONCENTRATION LITHIUM-BEARING EXTRACTION OF LITHIUM DEFINING TECHNOLOGY

*There have been considered part of the underground concentration subsalt reservoir brines and sediments inter salt and inside salt lenses in lithium accumulation. There drive circuit sequentially changes cationic composition and the amount of lithium brines in them in the condensation process. There were revealed the types of chemicals with the maximum lithium content and the maximum degree of concentration. There were given justification precluding further concentration of lithium extraction and sale in the traditional way. There is a technological method for lithium extraction of brine through the sorption enrichment. **Keywords:** Lithium-bearing underground concentration, concentration series, cationic composition of brines, sorption enrichment technology, hydration.*

Природные литиеносные рассолы представлены двумя большими группами — поверхностными и глубокозалегающими рассолами. Последние распространены в нефтегазоносных и алмазоносных провинциях. Как поверхностные, так и глубокозалегающие литиеносные рассолы связаны с областями тектоно-магматических активизаций и процессами концентрирования в них макро- и микрокомпонентов. Концентрирование поверхностной и межкристальной рапы осуществляется за счет солнечного испарения. Степени концентрирования глубокозалегающих рассолов и редких элементов в них связаны с продолжительностью формирования солеродных бассейнов в пределах углеводородных провинций.

Важную роль в накоплении редких элементов в пластовых рассолах подсолевых и межсолевых отложений, а также во внутрисолевых рассолах играет подземное кон-

центрирование самих рассолов [1]. Концентрирование подсолевых и межсолевых рассолов осуществляется по следующей схеме: $\text{Cl-Na-Ca} \rightarrow \text{Cl-Ca-Na} \rightarrow \text{Cl-Ca-Mg} \rightarrow \text{Cl-Mg-Ca}$. Основным концентрирующимся катионом является кальций, а магний становится доминирующим на последних стадиях сгущения. Максимальные концентрации лития отмечаются в Cl-Ca-Mg рассолах (табл. 1). В более древних бассейнах последняя стадия сгущения не существует. Она представлена твердой фазой — бишофитовыми разностями соленосных отложений. Выявленный ряд концентрирования рассолов позволяет говорить о возможности соленакопления в результате подземного сгущения рассолов, в частности, объясняет накопление и сохранность бишофитовых отложений.

Концентрирование внутрисолевых рассолов развивается по другому пути: $\text{Cl-Na-Mg} \rightarrow \text{Cl-Mg-Na} \rightarrow \text{Cl-Mg}$. Основным концентрирующимся катионом является магний (табл. 2). Такая же катионная направленность характерна и для концентрирования поверхностных рассолов. Однако запасы поверхностных литиеносных рассолов очень велики, а запасы литиеносных внутрисолевых линз крайне ограничены. Крайние химические типы с максимальными содержаниями лития в двух рядах концентрирования при дальнейшем сгущении характеризуются потерей концентраций лития. Таким образом, подземное концентрирование природных рассолов выявило высокие содержания лития: 1) в Cl-Mg внутрисолевых рассолах, но с ограниченными ресурсами; 2) в Cl-Ca-Mg межсолевых карбонатных отложениях наиболее древнего (кембрийского) солеродного бассейна с достаточными ресурсами. Предельное концентрирование этих типов исключает использование традиционных технологий.

При пороговой минерализации 280–320 г/л происходит перестройка катионного состава рассола, а именно — замена ионов с малой энергией гидратации (натрий) на активно гидратирующиеся ионы (кальций, магний) [2]. При этом мольная доля солей кальция начинает превышать мольную долю солей натрия. Обратная зависимость характерна для содержания воды в рассоле. При минерализации ≥ 500 г/л наблюдается устойчивая тенденция снижения содержания свободной воды в системе, что объясняется увеличением концентрации сильно гидратирующихся ионов кальция и магния. Дефицит воды в этой системе обуславливает технологические трудности при их переработке [3].

Высокая растворимость солей кальция и магния, в основном антарктикита ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), а также тахигидрата ($2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и бишофита ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) обеспечивают устойчивое состояние системы в пласте при повышенных температурах (35–40° С) и высоким давлением. Более высокое концентрирование приводит к образованию двойных солей кальция и магния с хлоридом лития: $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, т.е. к потере лития в рассоле. Снижение температуры и давления на устье скважины приводит к

Таблица 1

Максимальное содержание лития (в мг/л) и степень минерализации (в г/л) в рядах концентрирования подсолевых и межсолевых пластовых рассолов* Припятской впадины (I), Амударьинской впадины (II), Иркутского амфитеатра (III)

Элемент/ Минерализация	Химический тип рассолов							
	Cl-Na-Ca		Cl-Ca-Na		Cl-Ca-Mg			Cl-Mg-Ca
	I	II	I	II	I	II	III	II
Литий	27,2	52,0	59,0	260,0	85,0	284	517	116
Σсолей	345	230	411	363	421	657	599	465

* К этому ряду отнесены внутрисолевые рассолы из несолевых прослоев

Таблица 2

Максимальное содержание лития (в мг/л) и степень минерализации (в г/л) в рядах концентрирования маточных рассолов внутрисолевых линз Прикаспийской впадины (I) и Амударьинской впадины (II)

Элемент/ Минерализация	Химический тип рассола			
	Cl-Na-Mg		Cl-Mg-Na	
	I	II	I	II
Литий	52,6	240	744	1018
Σсолей	339	354	376	

самопроизвольной кристаллизации солей, в основном $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с примесью $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4]. Высокое содержание кальция и магния в составе рассолов исключает их концентрирование, не позволяя реализовать извлечение лития традиционным путем. Для получения литиевых продуктов перерабатываются рассолы хлоридного натриевого типа (США, Чили, Аргентина) с использованием галургической технологии. К рассолам Сибирского платформы, в которых основным компонентом является хлорид кальция, галургическая технология не применима, т.к. они не концентрируются по литию. Это потребовало разработки специальных приемов для промышленного использования с целью извлечения лития из рассолов с отношением концентрации Σ (Ca+Mg) к концентрации лития (показатель R) выше 400 [4].

Для получения литиевых концентратов (водных растворов хлорида лития с показателем $R \leq 1,5$) из указанного сырья первичным процессом является осуществление его сорбционного обогащения по литию [3, 5]. Эта технология в настоящее время осваивается для слабо концентрируемых озерных рассолов в Китае.

С учетом различного солевого состава природных рассолов технология переработки будет зависеть от их испаряемости в естественных условиях: 1) рассолы хлоридного натриевого типа, концентрируемые по литию путем испарения (салоуры Южной Америки, рассолы оз. Сильвер-Пик, США); 2) рассолы хлоридного магниевых типа, слабо концентрируемые по литию испарением (озерные рассолы Китая, внутрисолевые подземные рассольные линзы Прикаспийской и Амударьинской впадин); 3) рассолы хлоридного кальциевого типа, практически не концентрируемые испарением (подземные рассолы Восточной Сибири).

Химический состав рассолов в Азиатском регионе (Россия, Китай) весьма разнообразен, содержание LiCl в сырье колеблется от 1 до 6 г/л. При этом CaCl_2 является основным компонентом в рассолах России — его содержание достигает 80 %, а в рассолах Китая при минимальных концентрациях CaCl_2 основным компонентом рассолов является хлорид магния, который составляет 80–90 % от общего содержания солей. На Американском континенте (США, Чили, Аргентина) распространены рассолы, в которых основным компонентом является NaCl (около 80 %).

Наибольшими селективными свойствами по отношению к литию и устойчивостью в хлоридных рассолах обладает хлорсодержащая разновидность двойного гидроксида алюминия и лития: $\text{LiCl}_2\text{Al}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-Cl) с дефектами в структуре, имеющая дефицит хлорида лития в составе [5, 9]. Дефектная структура ДГАЛ-Cl создается благодаря беспорядочному чередованию Al-OH слоев при его осаждении. Внедрение ионной пары Li-Cl в межслоевое пространство дефектной матрицы происходит вместе с молекулами воды, образуя тем самым самостоятельный слой [7]. Из дефектной структуры ДГАЛ-Cl в статических условиях можно деинтеркалировать до 30 % хлорида лития без ее нарушения [5]. При этом создается обратимая емкость для последующей интеркаляции LiCl в процессе обработки литийсодержащим рассолом. Таким образом, реализуется обратимый процесс интеркаляции-деинтеркаляции LiCl с использованием ДГАЛ-Cl, позволяющий осуществлять молекулярную сорбцию хлорида лития из высокоминерализованных рассолов.

Основу процесса обогащения рассолов по литию составляют четыре технологические операции: 1) подготовка сорбента; 2) сорбция хлорида лития из рассола; 3) удаление остатков рассола из зернистого слоя сорбента; 4) десорбция хлорида лития из насыщенного литием сорбента водой [3, 8].

Применимость технологии сорбционного обогащения рассолов по литию была опробована на рассолах

Таблица 3

Солевой состав рассолов различных типов ($R = C_{\text{Ca} + \text{Mg}} / C_{\text{Li}}$, где C — содержание компонента; Σ — сумма солей)

Месторождение, тип рассола, страна	Содержание основных компонентов, г/дм ³							R
	LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	Br	Σ	
1. Сухотунгусская, смешанный Na-Ca, Россия	1,3	153	4,0	37,6	163	3,2	368	310
2. Дренажные рассолы тр. Удачная, Ca, Россия	0,9	6	4,0	54,6	210	4,9	346	597
3. Оз. Дунтай, Mg, Китай	4,85	23,1	13,1	349,2	2,2	—	403	110
4. Пустыня Атакама, Na, Чили	3,0	288	61,0	45,1	1,4	—	400	24

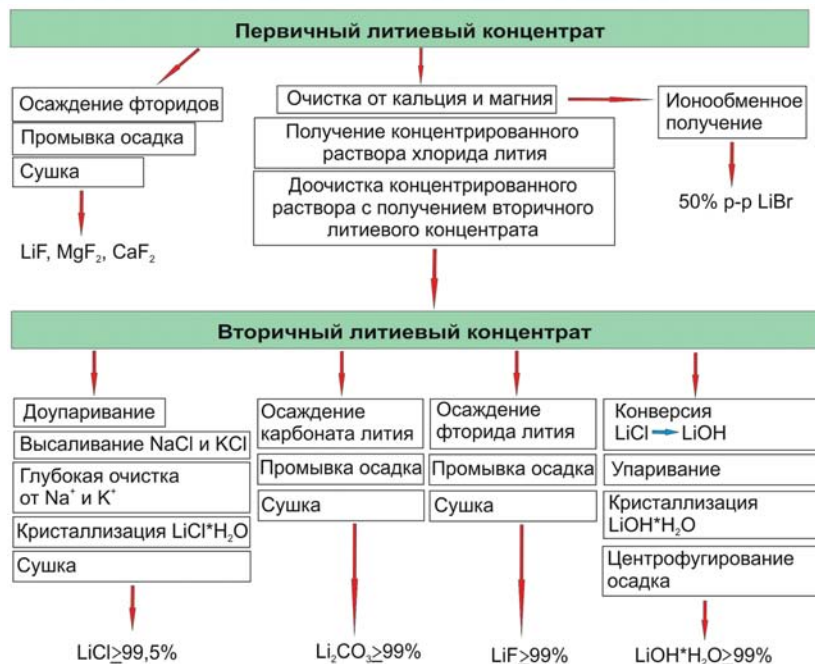


Рис. 1. Схема переработки литиевого концентрата в товарные литиевые продукты



Рис. 2. Предприятие «Lan Ke Lithium» (г. Гэрму, провинция Цинхай, КНР), обогатительный комплекс и сырьевой бассейн



Рис. 3. Производство литий селективного сорбента на предприятии «Lan Ke Lithium» (г. Гэрму, провинция Цинхай, КНР)

всех типов (табл. 3). Большим достоинством технологии сорбционного обогащения литиеносных рассолов является получение хлорида лития в качестве первичного литиевого продукта [6]. После очистки литиевого концентрата от примесей и концентрирования раствора LiCl его можно использовать для получения высокочистых солей лития, а также применять в металлургии лития для получения металлического Li и сверхлегких сплавов на основе различных композиций Al-Li, Al-Mg-Li и др. (рис. 1).

Первичное обогащение рассолов по литию позволяет многократно снизить показатель R (табл. 4) в литиевом концентрате и сократить время его производства по сравнению со стадийной галургической технологией.

Для рассолов Сибирской платформы сорбционное обогащение является единственным приемом, позволяющим получать литиевые концентраты в суровых климатических условиях с минимальными затратами тепловой энергии. С учетом того, что рассолы Сибирской платформы имеют уникальный поликомпонентный состав, их переработка позволит получать как литиевые, так и попутные продукты (гипохлорит кальция, бромид лития, бишофит и др.) для нужд отечественной промышленности и экспорта в страны Азиатско-Тихоокеанского региона.

Таблица 4
Состав первичных литиевых концентратов (номера концентратов соответствуют номерам рассолов в табл. 3)

№ п/п	Содержание основных компонентов, г/дм ³				
	LiCl	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	R
1	6,5	1,9	1,1	1,2	0,66
2	6,0	2,3	0,9	1,7	0,84
3	5,9	1,2	6,5	—	1,68
4	7,1	5,5	0,9	0,95	0,48



Рис. 4. Сорбционно-десорбционный модуль на предприятии «Lan Ke Lithium» (г. Гэрму, провинция Цинхай, КНР)

В настоящее время компанией «Lan Ke Lithium» (провинция Цинхай, Китай, рис. 2, 3, 4) введен в эксплуатацию обогатительный промышленный комплекс на основе технологии сорбционного обогащения литиеносных рассолов. Годовая производительность комплекса по карбонату лития достигает 10 000 т [10].

За весь полувековой период исследования рассолов в России с целью рентабельного извлечения из них лития основным препятствием являлись климатические условия, а именно отсутствие на территории России сухого жаркого климата, который позволил бы путем испарения без дополнительных энергозатрат сконцентрировать литиевые рассолы. Наиболее перспективные литиеносные рассолы достигли предела насыщения по литию путем подземного концентрирования, и единственной рентабельной технологией получения из них лития является не выпаривание рассолов с повышением концентрации лития, а селективное сорбционное извлечение лития с получением первичного литиевого концентрата для переработки в товарные продукты потребления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Торикова, М.В. Металлоносные рассолы / М.В. Торикова // Разведка и охрана недр. — 2004. — № 11. — С.48–56.
2. Зелинская, Е.В. Теоретическое обоснование и разработка технологии селективного извлечения щелочных и щелочно-земельных

- металлов из подземных рассолов / Е.В. Зелинская: Автореф. дис.... д. т. наук. — Иркутск, 2003. — 39 с.
3. Рябцев, А.Д. Переработка литиеносного поликомпонентного гидроминерального сырья на основе его обогащения по литию / А.Д. Рябцев: Автореф. дис.... д. т. наук. — Томск, 2012. — 39 с.
4. Алексеев, С.В. Промышленные рассолы Сибирской платформы: гидрогеология, бурение и добыча, переработка, утилизация / С.В. Алексеев, А.Г. Вахромеев, Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев. — Иркутск: Изд-во «Географ», 2014. — 162 с.
5. Коцупало, Н.П. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья / Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев. — Новосибирск: Изд-во «ГЕО», 2008. — 291 с.
6. Патент № 2186729 Российская Федерация. Способ получения хлорида лития / Рябцев А.Д., Серикова Л.А., Коцупало Н.П. и др. — опубл. 10.08.02., Бюл. № 22.
7. Порошина, И.А. Кристаллохимические особенности анионных разновидностей двойного гидроксида алюминия, лития / И.А. Порошина, Н.П. Коцупало, Л.Т. Менжерес и др. // Журнал структурной химии. — 1994. — Т. 35. — № 5. — С.158–165.
8. Рябцев, А.Д. Разработка технологии обогащения гидроминерального литийсодержащего сырья / А.Д. Рябцев // Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2005. — № 6. — С.89–97.
9. Рябцев, А.Д. Сорбционное извлечение лития из природных высокоминерализованных рассолов / А.Д. Рябцев, Н.П. Коцупало // Химическая технология. — 2004. — № 6. — С. 4–16.
10. Рябцев, А.Д. Промышленное получение и характеристика гранулированного сорбента для производства литиевого концентрата из природных рассолов / А.Д. Рябцев, Н.П. Коцупало, А.А. Кураков и др. // Химическая технология. — 2013. — Т. 14. — № 9. — С 547–553.

© Торикова М.В., Михеева Е.Д., 2016

Торикова Маргарита Валерьяновна
Михеева Екатерина Дмитриевна // Galsuta@rambler.ru

УПРАВЛЕНИЕ И ЭКОНОМИКА

УДК 553.048

Скрудите Р.А., Акифьева А.Д., Гиль В.А. (ФБУ «ГКЗ»)

ОПЫТ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ ПОДСЧЕТА ЗАПАСОВ ТВЕРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ТЭО КОНДИЦИЙ, ВЫПОЛНЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕОСТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

*На примере трех месторождений различных геолого-промышленных типов показаны случаи применения геостатистических методов подсчета запасов, получивших распространение в государственной экспертизе ТЭО и подсчете запасов. Приведены относительные цифры расхождения подсчета запасов, выполненных по традиционной методике (метод разрезов) и с использованием геостатистических методов. Охарактеризованы типовые замечания по материалам с использованием геостатистических методов. **Ключевые слова:** ТЭО, подсчет запасов, геостатистика, блочное моделирование, бортовое содержание.*

Skruybite R.A., Akifeva A.D., Gil V.A. (GKZ)

EXPERIENCE OF STATE EXAMINATION OF COUNTING STOCKS SOLID MINERALS AND SCOPING STUDY CARRIED OUT USING THE GEOSTATISTICAL METHODS

There is the example of the three deposits of different geological and industrial types are shown cases of geostatistical methods for estimating reserves, spread in the state examination of the feasi-

*bility study and calculation of reserves. The numbers are given relative differences reserves estimation made by the traditional method (the method of sections) and using geostatistical methods. There were characterized based on typical remarks using geostatistical methods. **Keywords:** Feasibility Study, reserves estimation, geostatistics, block modeling, cut-off grade.*

На сегодняшний день геостатистический подсчет запасов и блочные модели (БМ) широко применяются в горной отрасли. Помимо использования геостатистических методик в рамках подготовки ТЭО и подсчета запасов широкое применение получил подход когда БМ как способ представления запасов месторождения используется в горном разделе для оптимизации конечного контура карьера в соответствии с экономической конъюнктурой [2, 3, 5]. Кроме того, блочные модели месторождений широко используются для долгосрочного и среднесрочного планирования, управления качеством отработки месторождения, оценки содержаний на складах и пр.

ФБУ «ГКЗ» были разработаны Рекомендации [4], утвержденные МПР Протоколом № 6 от 10.02.2015 г. Эти рекомендации обобщают опыт применения геостатистических методов подсчета запасов в отечественной практике.

Можно констатировать применение двух основных методических приемов:

А. Блочное моделирование в объеме рудных тел, очерченных по традиционной методике, — *т.н. «жестких»*