



**С.В. Алексеев, А.Г. Вахромеев,
Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев**

**ПРОМЫШЛЕННЫЕ РАССОЛЫ
СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ**

**ГИДРОГЕОЛОГИЯ, БУРЕНИЕ И ДОБЫЧА,
ПЕРЕРАБОТКА, УТИЛИЗАЦИЯ**

ИНСТИТУТ ЗЕМНОЙ КОРЫ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИРКУТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ЗАО «ЭКОСТАР-НАУТЕХ»

**С.В. Алексеев, А.Г. Вахромеев,
Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев**

ПРОМЫШЛЕННЫЕ РАССОЛЫ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

*ГИДРОГЕОЛОГИЯ, БУРЕНИЕ И ДОБЫЧА,
ПЕРЕРАБОТКА, УТИЛИЗАЦИЯ*

Ответственный редактор
член-корреспондент РАН Е.В. Скляр

Иркутск
Издательство «Географ»
2014

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.

В монографии обобщены материалы многолетних исследований по гидрогеологии, добыче и промышленной переработке литий-бромсодержащих высокоминерализованных рассолов Сибирской платформы. В области гидрогеологии охарактеризованы закономерности формирования и локализации месторождений высокоминерализованных литий-бромсодержащих рассолов хлоридного кальциевого типа Сибирской платформы. Выявлены перспективные участки для освоения, и разработаны рентабельные способы добычи рассолов глубоких горизонтов, пересыщенных солями кальция и магния. Выполнена оценка прогнозных запасов промышленных рассолов юга Сибирской платформы. Показана перспективность освоения рассолов хлоридного смешанного натриево-кальциевого типа, сопутствующих месторождениям полезных ископаемых (нефти, алмазов).

Рассмотрены геохимические особенности соленых подземных вод и рассолов Сибирской платформы, а также закономерности накопления в них лития и брома. Выделены перспективные месторождения в границах четырех артезианских бассейнов: Ангара-Ленского, Тунгусского, Якутского и Оленёкского. Приведены данные о динамике поступления дренажных рассолов в карьер при разработке кимберлитовой трубки Удачная. Выполнена оценка выноса лития и брома с дренажными рассолами, и определены эксплуатационные запасы лития и брома для их попутной добычи.

Для освоения нетрадиционного вида сырья — «жидкой руды» — освещена инновационная технология сорбционного обогащения поликомпонентных рассолов по литию с получением литиевых концентратов и способы их переработки для получения соединений лития. Описано сконструированное и изготовленное оборудование для реализации сорбционно-десорбционного процесса, внедренного в промышленную практику Китая. Разработана и предложена технология комплексной переработки рассолов хлоридного кальциевого и смешанного натриево-кальциевого типов после их обогащения по литию на бромные, магниевые и кальциевые продукты.

Монография предназначена для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов технических университетов, а также для инженерно-технического персонала и специалистов добывающих и перерабатывающих предприятий геологической и химической отрасли.

Табл. 31. Ил. 45. Библиогр: 150 назв.

Рецензенты:

д-р геол.-мин. наук, профессор *В.А. Скворцов*

д-р хим. наук, профессор *В.П. Данилов*

Утверждено к печати Ученым советом Института земной коры СО РАН

© Алексеев С.В., Вахромеев А.Г., Коцупало Н.П.,
Рябцев А.Д., 2014

© ИЗК СО РАН, 2014

© ИрГТУ, 2014

© ЗАО «Экостар-Наутех», 2014

ISBN 978-5-902754-92-3

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. Распространение и геохимия промышленных рассолов Сибирской платформы	9
1.1. История изучения рассолов Сибирской платформы и перспективы их промышленного использования	9
1.2. Региональные закономерности распространения и геохимия литиеносных бромсодержащих рассолов Сибирской платформы	13
1.2.1. Ангара-Ленский артезианский бассейн	15
1.2.2. Тунгусский артезианский бассейн	21
1.2.3. Якутский артезианский бассейн	25
1.2.4. Оленёкский артезианский бассейн	27
1.2.5. Содержание лития и брома в подземных рассолах	31
1.2.6. Особенности геохимии рассолов, важные для разработки способов извлечения полезных компонентов	33
ГЛАВА 2. Месторождения глубокозалегающих промышленных рассолов Сибирской платформы. Научно-прикладные аспекты изучения, оценки запасов и освоения	37
2.1. Геологические запасы промышленных рассолов Иркутской области. Понятие месторождения промышленных подземных вод	37
2.2. Критерии локализации залежей и типы месторождений глубокозалегающих промышленных рассолов Сибирской платформы	43
2.3. Примеры оценки прогнозных эксплуатационных запасов промышленных рассолов по перспективным участкам	48
2.3.1. Прогнозные эксплуатационные запасы промышленных рассолов Знаменского участка Верхнеленского месторождения, Ангара-Ленский артезианский бассейн	50
2.3.2. Прогнозные эксплуатационные запасы промышленных рассолов Верхнеленского участка Верхнеленского месторождения, Ангара-Ленский артезианский бассейн	53
2.3.3. Прогнозные эксплуатационные запасы дренажных рассолов трубки Удачная, Далдыно-Мархинское месторождение, Оленёкский артезианский бассейн	54
2.4. Изученность и прогнозные эксплуатационные запасы месторождений промышленных рассолов гидроминеральной провинции Сибирской платформы	59
2.5. Бурение и добыча концентрированных рассолов глубокими скважинами с утилизацией рассолов в поглощающие горизонты после извлечения промышленно ценных компонентов	63

ГЛАВА 3. Обоснование возможности промышленного использования поликомпонентных рассолов Сибирской платформы	75
3.1. Поликомпонентные рассолы Сибирской платформы – сырье многоцелевого назначения	76
3.2. Обоснование ассортимента перспективной продукции, получаемой из рассолов (по данным маркетинговых исследований)	78
3.3. Особенности переработки литиеносных поликомпонентных рассолов Сибирской платформы	81
3.4. Концепция комплексной переработки рассолов Сибирской платформы с предварительным сорбционным обогащением по литию	83
ГЛАВА 4. Разработка технологии сорбционного обогащения рассолов с использованием селективного по литию сорбента	86
4.1. Получение селективного сорбента для извлечения лития из рассолов	86
4.2. Гранулирование порошка $\text{LiCl} \cdot n \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	87
4.3. Разработка технологии сорбционного обогащения рассола хлоридного кальциевого типа с получением первичных литиевых концентратов	89
4.4. Адаптация технологии сорбционного обогащения по литию применительно к рассолам различных типов	91
4.5. Подготовка литиевых концентратов для производства литиевых продуктов	92
4.6. Возможный ассортимент получаемой литиевой продукции	96
4.7. Создание сорбционно-десорбционного обогатительного оборудования	98
ГЛАВА 5. Комплексная переработка глубокозалегающих рассолов хлоридного кальциевого типа Ангара-Ленского артезианского бассейна после сорбционного обогащения по литию	104
5.1. Подготовка рассола, пересыщенного солями кальция, для дальнейшей переработки	104
5.2. Получение брома и бромида лития из рассола	106
5.3. Производство оксида и хлорида магния с попутным получением карбоната кальция	109
5.4. Получение кальциевых продуктов	113
5.4.1. Получение бромида кальция из рассола после осаждения магния	113
5.4.2. Получение гипохлорита кальция из рассола после осаждения магния	115
5.4.3. Получение хлорида и гипохлорита кальция из кристаллогидрата – $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	116
5.4.4. Утилизация промышленных стоков	120
5.4.5. Технологическая схема комплексной переработки рассолов хлоридного кальциевого типа	121
5.4.6. Экономическая целесообразность организации	

химического производства по комплексной переработке рассолов хлоридного кальциевого типа	122
5.5. Перспективы организации химико-металлургического комплекса на базе рассолов хлоридного кальциевого типа	125
ГЛАВА 6. Адаптация технологии комплексной переработки рассолов хлоридного кальциевого типа применительно к рассолам смешанного состава Тунгусского и Оленёкского артезианских бассейнов	127
6.1. Характеристика рассолов Тунгусского и Оленёкского артезианских бассейнов и применимость разработанной технологии при их комплексной переработке	127
6.2. Перспективы организации совместного нефтедобывающего и перерабатывающего рассолы предприятия	129
6.3. Концепция переработки рассолов, добываемых попутно с полезными ископаемыми	131
6.3.1. Перспективы переработки дренажных рассолов кимберлитовой трубки Удачная (Оленёкский артезианский бассейн)	131
6.3.2. Разработка принципиальной схемы комплексной переработки рассолов, добываемых совместно с нефтью	132
6.4. Перспективы реализации товарной продукции, полученной при комплексной переработке поликомпонентных рассолов месторождений Сибирской платформы	138
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	143
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	147
СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ	160

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время освоение природных ресурсов северных и арктических территорий России находится под особым контролем президента и правительства РФ. На основании государственных программ ведется ускоренная подготовка и освоение запасов нефти и газа для энергетического и нефтехимического обеспечения России и экспортных поставок в страны Азиатско-Тихоокеанского региона. Серьезное внимание уделяется концентрированным металлоносным рассолам («жидкой руде»), сопутствующим нефтяным и газоконденсатным месторождениям Сибирской платформы, поскольку гигантские по масштабам гидроминеральные ресурсы Восточной Сибири не уступают зарубежным аналогам.

Работа выполнена в ходе реализации государственных целевых программ «Рациональное, комплексное использование минерально-сырьевых ресурсов в народном хозяйстве», «Гидроминеральное сырье России», ФЦП «Интеграция» (проект Л-0047); комплексных инвестиционных проектов освоения промышленных рассолов, а также в рамках Междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН № 110 «Гидроминеральные ресурсы Сибири и сопредельных территорий: рудогенерирующий потенциал, новые технологии комплексной переработки, экологическая безопасность», проекта Президиума РАН «Арктика», рег. № 114080820037.

В 2008–2011 гг. в рамках Междисциплинарного интеграционного проекта № 99: «Технология переработки нетрадиционных источников литиевого сырья: новые технологии и материалы, геолого-экономические и экологические аспекты (Литий России)» выполнена работа по программе Госкорпорации «Росатом» и Сибирского отделения Российской академии наук. В реализации программы участвовали и авторы монографии. В 2010–2012 гг. проект ЗАО «Экостар-Наутех» «Организация производства по получению карбоната лития и попутной продукции из природных рассолов» (руководитель д.т.н. А.Д. Рябцев) рассмотрен в ОАО «Роснано».

В перечне государственных программ 2013 г. «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности» Минпромторга России отдельной подпрограммой выделено «Развитие промышленности редких и рассеянных металлов», производство которых в России практически отсутствует. В настоящее время в рамках указанной подпрограммы компанией ЗАО «Росэлектроника» финансируется проект «Разработка промышленной технологии производства лития из солевых рассолов» (шифр «Рассол»), конкурс по которому выиграла компания «Экостар-Наутех».

В предлагаемой монографии обобщены работы, выполненные к настоящему времени как по государственным программам, так и по инициативным проектам, касающимся освоения литиеносного гидроминерального сырья Сибирской платформы.

ВВЕДЕНИЕ

Основным сырьевым источником для получения литиевых соединений в России до 90-х годов прошлого столетия являлось алюмосиликатное сырье — сподуменовые концентраты, перерабатываемые пирометаллургическим способом. Многостадийная энергоемкая технология переработки горнорудного сырья заставила производителей литиевой продукции мирового сообщества осваивать новые сырьевые источники лития, какими являются природные рассолы. В мировой практике в настоящее время промышленно перерабатываются рассолы (салары) хлоридного натриевого типа с содержанием хлорида лития ≥ 3 г/дм³ и небольшим содержанием магния и кальция (показатель R, равный отношению концентраций $\Sigma (Ca+Mg)$ к концентрации лития, составляет не более 40). В странах с аридным климатом (США, Чили, Аргентина) такие рассолы перерабатываются по галургической технологии путем испарения рассола в естественных условиях с получением литиевого концентрата — раствора хлорида лития, с одновременным высаливанием солей натрия и кальция.

В России рассолы хлоридного натриевого типа распространены только в Северо-Кавказском регионе, содержание хлорида лития в них составляет 0,23–1,00 г/дм³, а показатель $R > 60$. Такие рассолы требуют предварительной очистки от солей Ca и Mg. Технологическая схема для рассолов Кавказского региона с использованием галургических приемов разработана Н.И. Забродиным для вод Берикейского месторождения (Дагестан). Однако технико-экономический доклад по обоснованию целесообразности строительства химического комбината после экспертизы ВНИИ галургии не был принят из-за низкой экономической эффективности технологии.

Наибольшее распространение в России имеют рассолы хлоридного кальциевого и смешанного натриево-кальциевого типов. Содержание хлорида лития в их составе достигает 1,5–3,0 г/дм³, но показатель R многократно выше, чем у рассолов хлоридного натриевого типа, и составляет 200–400.

В настоящей монографии обобщены результаты многолетних гидрогеологических исследований закономерностей локализации залежей промышленных рассолов, наиболее богатых по концентрациям лития и брома. Проведены исследования по гидрогеохимии, проблемным аспектам бурения и добычи гидроминерального сырья Сибири глубокими скважинами. Приведена оценка прогнозных эксплуатационных запасов лития и брома в глубозалегающих рассолах по перспективным участкам, разработаны технические решения по утилизации отработанных рассолов. Выполнена оценка запасов лития и брома в дренажных рассолах трубки Удачная, поступающих в карьер при добыче кимберлитовой руды.

На основании многолетней научно-практической работы технологов предложены комплексные технологии переработки рассолов различных типов после предварительного их обогащения по литию

с последующим получением литиевых соединений из концентратов, обогащенных LiCl. Из рассолов после обогащения по литию получен широкий ассортимент попутных продуктов: брома и бромпродуктов, магниевых и кальциевых продуктов, хлорида натрия и реагентов для реализации технологии.

Гидрогеологические исследования выполнены производственными и научными коллективами ВСНИИГГиМС МИНГЕО СССР, МПР России, а также НПВФ «Брайнсиб» и лаборатории гидрогеологии ИЗК СО РАН под руководством д.г.-м.н. А.Г. Вахромеева и д.г.-м.н. С.В. Алексеева. Разработку технологий комплексной переработки гидроминерального сырья и научные обобщения осуществлял коллектив ЗАО «Экостар-Наутех» под руководством д.т.н. А.Д. Рябцева и д.т.н. Н.П. Коцупало. Создание аппаратуры для реализации новых технологических решений осуществлено под руководством главного инженера ЗАО «Экостар-Наутех» В.И. Титаренко. Синтез сорбента, селективного к литию, и разработка технологии его гранулирования выполнены с участием к.х.н. Л.Т. Менжерес, Е.В. Мамыловой. В создании технологий комплексной переработки рассола принимали участие к.т.н. А.А. Кураков, ведущий инженер Н.М. Немков, инженеры-исследователи Е.П. Гущина, П.И. Шинкаренко, А.В. Тен, Л.А. Серикова, Ю.В. Солодчин, С.А. Конюхов, С.А. Антонов, А.А. Кураков. В укрупненных и опытно-промышленных испытаниях различных переделов технологической схемы участвовали все разработчики технологии и аппаратуры. Компьютерная версия рукописи подготовлена Л.И. Шураевой и Л.П. Алексеевой.

Авторы выражают признательность сотрудникам Новосибирского завода химконцентратов (ОАО «НЗХК») В.В. Рожкову, д.х.н. В.В. Мухину, к.т.н. А.С. Тибилу за многолетнее сотрудничество и постановку отдельных задач. Авторы благодарят сотрудников ОАО «БрайнСиб» и «ТехРас» (г. Иркутск) С.А. Беляева, А.А. Кроля за организацию опытных испытаний технологии получения гранулированного хлорида и гипохлорита кальция из рассолов.

Введение и заключение написаны Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцевым, А.Г. Вахромеевым, С.В. Алексеевым. Главы 1 и 2 подготовлены А.Г. Вахромеевым, С.В. Алексеевым, Л.П. Алексеевой, главы 3-6 — Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцевым.

В написании отдельных разделов принимали участие А.А. Кураков (4.4, 5.3); В.И. Титаренко (4.7); Л.Т. Менжерес (4.1, 4.2, 5.1); Н.М. Немков (5.2, 5.4).

Авторы надеются, что представленные материалы и выводы будут использованы в практической деятельности ученых и специалистов добывающих и перерабатывающих предприятий геологической и химической отрасли, окажутся полезными для аспирантов, студентов высших учебных заведений, а также для всех лиц, интересующихся гидроминеральными ресурсами.

ГЛАВА 1. РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ГЕОХИМИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАССОЛОВ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

1.1. История изучения рассолов Сибирской платформы и перспективы их промышленного использования

Несмотря на то, что история гидрогеологической изученности рассолов Сибирской платформы, относящихся к хлоридному кальциевому и смешанному натриево-кальциевому типам, насчитывает около 300 лет, исследования их как сырьевого источника для промышленного использования начались лишь в 60-х годах прошлого столетия. Основополагающим вкладом в изучение концентрированных поликомпонентных рассолов как гидроминерального сырья являются работы, выполненные в Институте земной коры СО АН СССР под руководством д.г.-м.н. Е.В. Пиннекера [1-4]. Толчком для фундаментальных исследований рассолов юга Сибирской платформы послужили фонтанирующие притоки предельно насыщенных рассолов хлоридного кальциевого типа с минерализацией до 600 кг/м³ и уникальным содержанием лития и брома в глубоких поисковых на нефть и газ скважинах.

Тем самым были сделаны крайне важные для гидрогеологии научные открытия неизвестного ранее типа рассолов и, по сути, самостоятельного регионально распространенного промышленного сырья для получения брома, соединений лития, магния, калия и других ценных продуктов. Разведка и освоение месторождений нефти и газа вместе с известными проявлениями рассолов выдвинули территорию Сибирской платформы в число наиболее перспективных углеводородно-гидроминеральных провинций России.

Изучению закономерностей распространения промышленных рассолов глубоких горизонтов, оценке ресурсов и прогнозных эксплуатационных запасов на территории Сибирской платформы посвящены работы, опубликованные в разные годы Е.В. Пиннекером, П.И. Трофимук, М.Г. Валяшко, С.Л. Шварцевым, А.С. Анциферовым, А.А. Дзюбой, М.А. Цехновским, С.С. Бондаренко, В.И. Вожовым, М.Б. Букаты и др. [5-16]. Достаточно детально изучены условия формирования и распределения ресурсов рассолов галогенно-карбонатной формации [1-4, 11-13]. В 70-90-х годах прошлого столетия продолжались работы по изучению флюидоносности терригенной части разреза территории Иркутской области и оценке перспектив нефтегазоносных регионов Лено-Тунгусской провинции [14-18].

Важно отметить наличие громадного массива проб рассолов, полученных трестом «ВостСибнефтегазгеология» при специальном глубоком гидрогеологическом бурении, начиная с Тыретской, Шелонской, Балыхтинской площадей, анализы которых легли в основу гидрогеологических и геохимических исследований, позволили осуществить пер-

вые технологические опробования на возможность их промышленной переработки (ИРГИРЕДМЕТ, Н.Т. Руденко, 1960–1964 гг.).

В обобщающих работах Е.В. Пиннекера, А.А. Дзюбы, А.С. Анцифорова, С.Л. Шварцева [1, 13, 14, 15] изложены сведения о геохимии, минерализации и накоплении редких элементов в рассолах, приведены результаты исследований палеогидрогеологических условий формирования рассолов в отложениях докембрия и кембрия, палеодинамики и разгрузки рассолов глубоких горизонтов. Концентрированные рассолы изучены в аспекте выявления газогидрохимических признаков залежей углеводородов, калийных солей и других видов природного сырья.

Поисково-разведочное бурение на нефть и газ, практически всегда сопровождающееся проявлениями рассолов, позволило дать региональную оценку наиболее перспективным территориям Сибирской платформы, названным «Лено-Тунгусской провинцией углеводородного и гидроминерального сырья» или «гидроминеральной провинцией Сибирской платформы» [6, 16, 17, 19]. Большой вклад в исследования Лено-Тунгусской нефтегазовой провинции внесли ученые СНИИГГИМСа (г. Новосибирск). Обобщение этих работ выполнено В.И. Вожовым [19].

В конце 90-х годов прошлого столетия появилось монографическое обобщение С.В. Алексеева по криогенезу рассолов Западной Якутии [21], что позволило в дальнейшем изучить формирование состава дренажных рассолов трубки Удачная и оценить прогнозные запасы этого вида попутного сырья. По геоструктурным и гидрогеологическим особенностям рассолов Сибирской платформы по данным исследователей разных лет выделены четыре артезианских бассейна: Ангара-Ленский (АЛБ), Тунгусский (ТБ), Якутский (ЯБ) и Оленёкский (ОБ) [1, 11, 16].

На основании выполненных работ гидрогеологами СНИИГГИМСа под руководством академика АН СССР В.С. Суркова и группой ученых Сибирского отделения АН СССР под руководством члена-корреспондента АН СССР (ныне академика РАН) В.В. Болдырева в 1991 г. предложена концепция формирования нефтяной и газовой промышленности РСФСР на базе месторождений Восточной Сибири с использованием попутного гидроминерального сырья Сибирской платформы [17]. В концепции приводятся наиболее перспективные объекты для добычи углеводородного и гидроминерального сырья (В.И. Вожов), предлагаются технологии переработки попутного гидроминерального сырья с получением соединений лития, брома, магния и других продуктов (Н.П. Коцупало). В качестве такого объекта предлагается использование дренажных рассолов, поступающих в карьер кимберлитовой трубки Удачная. Проведены исследования этого перспективного литийсодержащего сырья для получения карбоната лития, а также брома и магниевых продуктов. Показана возможность извлечения из них рубидия, цезия, стронция, бора и других микрокомпонентов.

Большим энтузиастом комплексного освоения нефтяных месторождений и попутного гидроминерального сырья в конце прошлого века

был академик АН СССР А.А. Трофимук, под руководством которого проводились масштабные поиски углеводородного сырья в Сибири [18].

Освоение запасов нефти и природного газа в Восточной Сибири являлось и является первоочередной задачей для энергетического обеспечения России. Освоение поликомпонентных рассолов как попутного, так и самостоятельного сырья представлялось неотъемлемой частью проблемы освоения нового для России гидроминерального сырья. Продукты переработки углеводородного и гидроминерального сырья могут не только увеличить энергетический потенциал России, но и обеспечить экспортные поставки нефти и газа, а также лития, брома и бромпродуктов в страны Азиатско-Тихоокеанского региона.

Очевидна перспективность этого вида гидроминерального сырья, представленного рассолами кальциевого и смешанного натриево-кальциевого типов, для промышленного использования. Однако для переработки рассолов такого сложного состава, в отличие от известных галургических технологий, необходимы были другие приемы, так как они относятся к рассолам, не концентрируемым по литию.

На основании научных исследований учеными Института химии твердого тела и переработки минерального сырья СО АН СССР в 80-х годах прошлого столетия был выполнен цикл работ по обратной сорбции лития из литийсодержащих растворов при использовании хлорсодержащей разновидности двойного гидроксида алюминия, лития – $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-Cl) с дефектами в структуре, что позволяло деинтеркалировать часть LiCl (~20%) из состава соединения водой и вновь восстановить его состав в концентрированных растворах хлорида лития [45, 46].

Это послужило основанием для использования ДГАЛ-Cl в качестве сорбента для извлечения лития из литийсодержащих концентрированных рассолов. С этой целью в ЗАО «Экостар-Наутех» разработана технология сорбционного обогащения по литию для рассолов хлоридного кальциевого типа с высоким показателем R, распространенных в пределах Сибирской платформы. Преимуществом разработанной технологии является малая энергоемкость сорбционного обогащения рассола с получением литиевого концентрата, содержащего до 6–7 г/дм³ LiCl . Показатель R, равный отношению концентраций $\Sigma(\text{Ca}+\text{Mg})$ к литию в составе концентратов, не превышал 2, что позволяло проводить его концентрирование любым из известных методов. Вторым немаловажным достоинством разработанной технологии является неизменность состава рассола после сорбционного обогащения по литию, что позволяет осуществлять выделение других ценных компонентов при их комплексной переработке [42, 43].

В связи с распадом СССР остро встал вопрос подготовки сырьевой базы брома, так как основные освоенные источники сырья оказались за пределами России (Украина, Азербайджан, Туркмения). Вплоть до 2004 г. часть промышленного производства брома в России осуществля-

лась на Краснокамском месторождении йодо-бромных рассолов (Пермская область) со средним содержанием брома 0,74–0,84 кг/м³ и принудительным отбором рассола с глубин 1500–2000 м [20]. Основная часть брома импортировалась из Украины. В рассолах Сибирской платформы содержание лития, брома, магния и других элементов в десятки раз превышает их концентрации в промышленно перерабатываемом сырье. Это единственная гидроминеральная провинция мира, где в парагенезисе находятся литий — до 0,7 кг/м³ и бром — до 13,6 кг/м³. Здесь пробурены фонтанирующие скважины с дебитом до 5–7 тыс. м³/сут, выносившие на поверхность до 10 т хлористого лития и до 70 т брома в сутки.

Возможность производства брома и солей лития из отечественного сырья создает благоприятные предпосылки для выхода России с названными продуктами как на отечественный, так и на внешний рынок. В поставках брома весьма заинтересованы ОАО «Омскхимпром», ОАО «Алтайхимпром» и другие предприятия России, а также японские фирмы «Tosoh» и «Mitsui». В литиевом сырье (карбонате, хлориде лития) остро нуждаются такие гиганты химической индустрии, как ОАО «Новосибирский завод химических концентратов» (ОАО «НЗХК») и ОАО «Красноярский химико-металлургический завод» (ОАО «КХМЗ»), а также химические предприятия Германии, Китая и других стран [46].

При активном освоении месторождений нефти и газа Сибирской платформы одновременная добыча концентрированных рассолов может решить важнейшую задачу обеспечения бурового цикла солевой основой для получения буровых растворов, требующихся в больших объемах. Кроме того, солевая основа может быть переработана на соли магния, кальция, натрия.

Преимущество использования подземных рассолов в качестве литий-бромсодержащего гидроминерального сырья с учетом уже известных технических решений определяется рядом причин: 1) наличием значительных возобновляемых запасов месторождений в пределах крупных гидрогеологических систем; 2) экологической чистотой добычи и производства продукции, исключаяющей нарушения состояния окружающей природной среды; 3) максимальной автоматизацией добычи сырья из глубоких скважин и карьеров, сопровождающейся удешевлением проводимых горных работ; 4) возможностью применения методов испарительного концентрирования или вымораживания рассолов с выделением кальциевых и магниевых солей и одновременным повышением содержания лития и брома в составе рассола; 5) возможностью сорбционного обогащения рассолов любых типов с получением литиевого концентрата; 6) освоением как самостоятельных месторождений, так и попутных рассолов нефтегазовых, алмазных и других месторождений; 7) низкой себестоимостью продуктов, получаемых из промышленных рассолов.

Региональные оценки геологических и извлекаемых запасов солей, в том числе лития, в уникальных рассолах Сибирской платформы до-

казывают высокую перспективность сырьевой базы для использования гидроминерального сырья («жидкой поликомпонентной руды») как альтернативного источника по отношению к горнорудным твердым месторождениям полезных ископаемых.

С использованием последних обобщений [20–22] и публикаций [23–26] в первой части монографии (главы 1 и 2) представлены результаты исследований промышленных рассолов на различных площадях Сибирской платформы. Приводятся особенности формирования и локализации рассолонасыщенных терригенных и сложных карбонатных коллекторов в глубоких горизонтах, оценка ресурсов и прогнозных эксплуатационных запасов лития и брома в глубоких рассолах, «добывные» возможности резервуаров и концепции освоения перспективных месторождений металлоносных рассолов. Представлены результаты исследований по геохимии рассолов и накоплению в них лития и брома. На основании многолетних наблюдений приводятся запасы рассолов, поступающих в карьер кимберлитовой трубки Удачная [22].

Вторая часть монографии посвящена разработке новых технологий извлечения лития и брома с учетом ранее выполненных работ, а также переработке основных солевых компонентов рассола (CaCl₂, MgCl₂, NaCl) на соединения магния, кальция, натрия с получением реагентов для реализации технологии (А.Д. Рябцев, Н.П. Коцупало). В монографии приводятся новые аппаратурные решения для основных технологических операций и приемы, позволяющие усовершенствовать существующие технические решения [42, 43, 45, 46].

Выполненные разработки позволяют вплотную подойти к освоению нового для России полезного ископаемого — жидкой руды, обогащенной литием и бромом на фоне преобладающих количеств солей кальция и магния. Это потребовало создания новых технологических решений для добычи высоконцентрированных рассолов и переработки поликомпонентной жидкой руды.

1.2. Региональные закономерности распространения и геохимия литиеносных бромсодержащих рассолов Сибирской платформы

Промышленные поликомпонентные рассолы Сибирской платформы изучены в процессе нефтепоисковых работ и параллельно с поисками алмазов и других полезных ископаемых. К настоящему времени в пределах нефтегазоразведочных площадей пробурены сотни глубоких скважин. В Красноярском крае и Иркутской области выявлены высоконапорные зоны концентрированных рассолов с дебитом 3000–7000 м³/сут и давлением на устье скважин до 185 атм (рис. 1.1).

В Республике Саха (Якутия) литиеносные промышленно значимые рассолы вскрыты при разработке кимберлитовых трубок. В ряде алмазных карьеров их притоки составили 125–210 м³/ч, или 3000–5000 м³/сут [21, 22].

Важной особенностью строения геологического разреза АЛБ, ТБ и Тюнгского крыла ЯБ является широкое распространение мощных

пластов сульфатных и галитовых отложений, а также многочисленных интрузий траппов (рис. 1.2). Для ОБ, напротив, характерно уменьшение пластов каменной соли до полного их выклинивания [21, 22].



Рис. 1.1. Аварийное фонтанирование предельно насыщенных хлоридных магниево-кальциевых рассолов. Иркутская область, Ковыктинская нефтегазоразведочная площадь, скважина №18 (фото А. Г. Вахромеева, 27.01.1994 г.).

В ходе опытно-фильтрационных работ, выполненных в последние десятилетия, получены новые данные о глубокозалегающих промышленных рассолах Иркутской области и Западной Якутии [25]. На их основе выполнена переоценка прогнозных запасов литиеносных подземных вод, что позволяет начать бурение и практическую реализацию технологических схем переработки гидроминерального сырья и перейти к получению литиевых продуктов на конкретных объектах недропользования.

Тенденции изменчивости концентраций отдельных элементов при направленном изменении параметров хлоридной системы детально описаны в работах Е.В. Пиннекера, А.А. Дзюбы, А.С. Анциферова, М.Б. Букаты, В.И. Вождова, С.Л. Шварцева и других исследователей [1, 2, 12–15, 19–23]. В галогенной гидрогеологической формации вскрываются в основном предельно насыщенные рассолы с минерализацией 440–620 кг/м³. Важнейший фактор гидрогеологии предельно насыщенных рассолов – локализация рассолоносных горизонтов в разрезе соленосной толщи.

Результаты обработки выборки химических анализов по 25 качественным пробам предельно насыщенных рассолов на значительно большем фактическом материале подтверждают фундаментальный вывод Е.В. Пиннекера [1], впервые предложившего выделить эту группу рассолов. Важно и то, что расширилась площадь распространения предельно насыщенных рассолов, притоки которых были получены на Тургурской, Верхоленьской, Балаганкинской, Знаменской, Ковыктинской, Южно-Ковыктинской и ряде других площадей. Содержания редких

элементов в концентрированных рассолах юга Сибирской платформы по наиболее представительным пробам имеют близкие значения.

1.2.1. Ангаро-Ленский артезианский бассейн

В АЛБ терригенно-карбонатные докембрийские отложения и галогенно-карбонатные толщи пород нижнего кембрия (общей мощностью до 3000–4000 м) содержат преимущественно пластовые скопления хлоридных натриевых и кальциевых рассолов различной крепости, в том числе предельно насыщенных, с минерализацией более 600 г/дм³. В терригенных и карбонатных породах среднего, верхнего кембрия и ордовика общей мощностью до 1000–1500 м вскрываются также соленые и пресные подземные воды.

Распространение рассолов определяется наличием в геологическом разрезе каменной соли. По отношению к пластам каменной соли в регионе выделяются подсолевая (карбонатно-терригенная), соленосная (галогенная) и надсолевая (карбонатная) гидрогеологические формации. С точки зрения освоения подземных промышленных вод наиболее перспективными являются соленосная и подсолевая гидрогеологические формации (табл. 1.1) [20, 24, 26].

Соленосная (галогенная) гидрогеологическая формация (Е₁) охватывает отложения усольской, бельской, булайской и ангарской свит раннего кембрия. На долю пластов каменной соли приходится более половины их суммарной мощности. Глубина залегания соленосной формации составляет 600–2500 м. Водовмещающие отложения имеют значительную мощность (1500–2000 м). Они представлены трещиноватыми и кавернозными доломитами, известняками. Рассолы вскрываются глубокими скважинами в стратиграфически выдержанных келорском, шелонинском, бильчирском, атовском, христофоровском, балыхтинском и осинском горизонтах, а также в межсолевых карбонатных пластах-коллекторах. Для формации характерно развитие крепких, весьма крепких и предельно насыщенных рассолов.

По химическому составу они относятся к хлоридным кальциево-магниевым, реже кальциевым (рис. 1.3). Минерализация рассолов в основном составляет 270–500 г/дм³. Ее максимальные значения (631 и 621 г/дм³) зафиксированы в скважинах Омолуйской 13-II и Знаменской 3А.

В анионном составе преобладает хлор – среднее содержание 240 г/дм³ (99%-экв). На долю сульфат- и гидрокарбонат-ионов приходится 0,5–0,8 г/дм³ (0,1%-экв). В катионной группе среднее содержание кальция составляет 75 г/дм³ (55–70%-экв), натрия в среднем 50 г/дм³ (15–20%-экв., в некоторых пробах – до 95%-экв), магния – 10 г/дм³ (максимум до 50%-экв), существенна концентрация калия – до 22 г/дм³ (4–6%-экв).

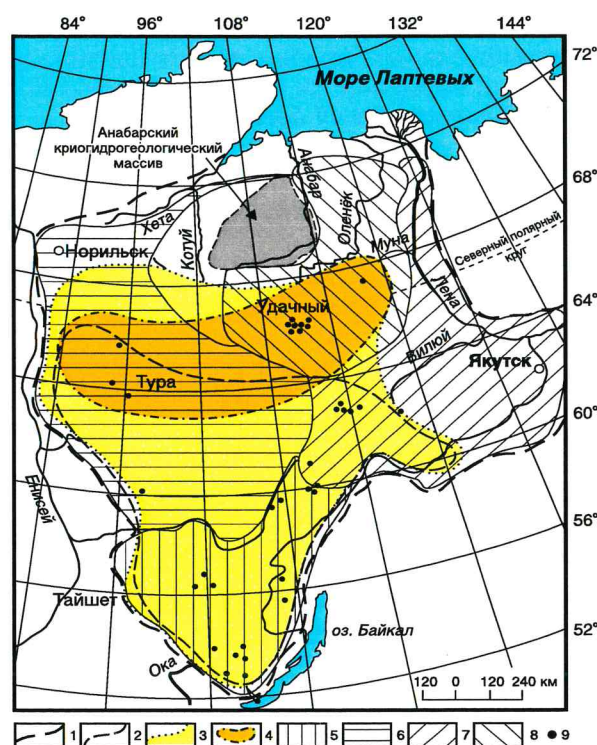


Рис. 1.2. Распространение соленосных отложений и рассолов на Сибирской платформе [24].

1 – граница Сибирской платформы; 2 – граница распространения нижнекембрийских соленосных отложений; 3 – граница сплошного распространения рассолов; 4 – зона полного насыщения осадочного чехла метаморфизованными рассолами; 5–8 – артезианские бассейны: 5 – Ангаро-Ленский, 6 – Тунгусский, 7 – Якутский, 8 – Оленёкский; 9 – пункт гидрогеологического опробования, скважина.

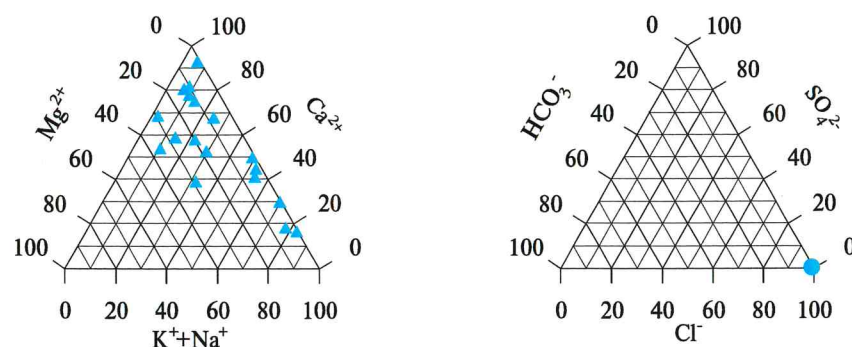


Рис. 1.3. Графики-треугольники химического состава рассолов соленосной гидрогеологической формации Ангаро-Ленского артезианского бассейна.

Таблица 1.1
Содержание некоторых ценных компонентов в подземных водах в пределах Сибирской платформы

Бассейн	Г/г формация, водоносный комплекс	Содержание	Компонент									
			г/дм³					мг/дм³				
			M	K⁺	Na⁺	Mg²⁺	Ca²⁺	Cl⁻	Br⁻	Li⁺	Rb⁺	Sr²⁺
Ангаро-Ленский артезианский бассейн	Соленосная г/г формация (Є₁)	Макс.	631,1	22,5	119,4	42,2	166,5	405,7	12,6	486	25,5	12342
		Мин.	270	0,29	1,64	0,14	1,36	113,7	0,08	0,21	0,2	17
		Среднее	407,1	10,6	49,2	10,8	73,6	238,9	4,0	115	10,1	2900
Тунгусский артезианский бассейн	Подсолевая г/г формация (V-Є₁)	Макс.	422,8	16,9	121,0	18,1	105,7	267,5	7,2	566	62	6752
		Мин.	195,2	1	8,1	2,8	10,4	121,7	0,05	1,0	1,2	22
		Среднее	340,1	6,3	52,5	10,1	56,5	212,1	4,0	101	11,2	2437
Якутский артезианский бассейн	Соленосная г/г формация (Є₁)	Макс.	550	35,5	100,1	18,2	125,5	326,1	13,9	837	31,8	5918
		Мин.	80	5,1	11,4	0	13,2	64,2	0,86	0,28	0,03	4,29
		Среднее	380	18,2	45,8	9,1	64,0	220,1	6,1	243,2	19,3	2122,7
Оленёкский артезианский бассейн	Подсолевая г/г формация (V-Є₁)	Макс.	457	22,1	79,4	14,8	105,2	271,6	6,6	56,9	9,17	4122,8
		Мин.	36	0,9	16,8	3,0	3,8	84,0	0,33	0,01	0,85	4,0
		Среднее	242	5,6	46,4	9,0	25,6	146,0	3,4	28,3	2,3	666,0
Якутский артезианский бассейн	Соленосная г/г формация (Є₁)	Макс.	444,6	9,7	42,2	25,0	120,7	290,8	6,8	90,5	4,5	2549
		Мин.	169,8	3,4	7,92	6,8	38,9	107,7	2,0	5,8	1,1	362
		Среднее	404,0	8,1	13,4	17,1	101,7	257,2	5,9	39,1	3,6	1959
Оленёкский артезианский бассейн	Подсолевая г/г формация (V-Є₁)	Макс.	433,9	42,0	92,1	64,5	141,5	280,1	6,7	90,0	6,9	3400
		Мин.	169,8	1,0	4,0	2,03	4,9	107,0	0,9	0,9	0,1	1300
		Среднее	356,3	2,7	42,4	10,7	73,1	226,4	3,1	22,3	4,5	2200
Оленёкский артезианский бассейн	Водоносный комплекс (Є₃)	Макс.	252,2	5	29,2	21,8	46,7	162,8	2,6	120,8	7,7	866
		Мин.	31,1	0,03	3,1	1,5	3,96	18,6	0,06	3,1	0,1	58
		Среднее	92,0	1,7	8,3	7,5	13,8	58,6	1,0	33,3	1,21	311
Оленёкский артезианский бассейн	Водоносные комплексы (V-Є₂)	Макс.	411	23,1	48,2	28,0	97,5	253,7	6,5	415,3	46,4	2168
		Мин.	195,8	2,4	8,4	1,8	34,1	99,1	2,33	34,1	3,04	357
		Среднее	328,0	11,3	24,8	12,8	62,2	194,9	4,15	183,4	14,6	1192

Примечание. M – минерализация подземных вод, г/г – гидрогеологическая.

Границы распространения предельно насыщенных рассолов, при- токи которых были получены на Тутурской, Верхоленской, Балаган- киной, Знаменской, Ковыктинской и ряде других площадей Анга- ро-Ленского артезианского бассейна, совпадают в плане с контурами Верхнеленской впадины, в пределах которой шло наиболее интен- сивное формирование мощной толщи галогенных отложений в нижне- кембрийское время [27]. По А.В. Мигурскому, В.С. Старосельцеву, это территория повышенной активности латеральной миграции флюидов в зоне шарьяжно-надвиговой активности [28]. Такого же мнения придержи- ваются в своих работах А.В. Сметанин, В.И. Сизых [29, 30]. Глубокие межслоевые рассолы находятся в обстановке хорошей гидрогеологичес- кой закрытости и активного гидродинамического режима. Эта версия далеко не общепринята, поскольку галогенно-карбонатную гидроге- ологическую формацию традиционно относят к зоне застойного, замедленного водообмена. Возможно, более корректной будет формула режима переменной, пульсационной активности [13, 28].

Корреляционные взаимосвязи в рассолах галогенной формации имеют следующий вид (табл. 1.2). Наблюдается в основном положи- тельная взаимосвязь между компонентами растворов, а также с минера- лизацией воды, коэффициенты корреляции колеблются от 0,6 до 0,95.

Обращает на себя внимание обратная корреляция всех компонентов с натрием, что отражает общую закономерность — с ростом минерали- зации рассолов уменьшается концентрация натрия, который замеща- ется на магний и кальций. Литий так же положительно коррелирует с минерализацией, кальцием, хлором и бромом, имеет отрицательную корреляцию с натрием. Концентрация лития и брома в пределах гало- генной формации испытывает большие колебания. Рассолы с высокой концентрацией этих элементов чередуются с рассолами, содержащими их в меньших количествах.

Таблица 1.2

Корреляционная матрица подземных вод соленосной формации Ангаро-Ленского артезианского бассейна

Ком- понент	Коэффициент корреляции								
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	Br ⁻	Li ⁺	Rb ⁺	Sr ²⁺
M	0,686	-0,778	0,701	0,909	0,951	0,929	0,835	0,553	0,597
K ⁺	1,000	-0,779	0,493	0,714	0,646	0,591	0,454	0,796	0,649
Na ⁺		1,000	-0,668	-0,912	-0,790	-0,871	-0,659	-0,526	-0,635
Mg ²⁺			1,000	0,553	0,738	0,712	0,475	0,206	0,168
Ca ²⁺				1,000	0,875	0,929	0,781	0,609	0,768
Cl ⁻					1,000	0,926	0,762	0,483	0,498
Br ⁻						1,000	0,856	0,474	0,565
Li ⁺							1,000	0,287	0,455
Rb ⁺								1,000	0,779
Sr ²⁺									1,000

Весьма крепкие и предельно насыщенные рассолы с содержанием лития 30–288 мг/дм³ вскрыты скважинами в северной и средней час- тях платформы. В менее крепких рассолах, тяготеющих к окраинным частям платформы, содержание лития 1–125 мг/дм³. Слабые рассолы краевых участков содержат $\leq n \cdot 10^{-1}$ мг/дм³ лития. Рассолы соленосной гидрогеологической формации характеризуются самым высоким содер- жанием брома, которое достигает 12,6 г/дм³ при средней концентрации около 4 г/дм³. Неравномерность обогащения рассолов литием и бро- мом, по-видимому, связана с составом водовмещающих карбонатных пород-коллекторов, степенью метаморфизации рассолов и интен- сивностью сорбционных процессов.

Подсолевая (карбонатно-терригенная) гидрогеологическая формация (V-Є₁) залегает на фундаменте Сибирской платформы и сложена отло- жениями ушаковской и мотской свит нижнего кембрия, а также рифея. Мощность формации изменяется от 500–1000 до 2000–2500 м. Водо- вмещающие породы представлены песчаниками, доломитами, долами- то-ангидритами. В формации отчетливо проявляется гидрогеохимичес- кая инверсия, свойственная Ангаро-Ленскому артезианскому бассейну. Она выражается в том, что в подсолевых горизонтах минерализация рассолов меньше, чем в рассолах перекрывающей соленосной толщи [1, 11, 12, 31]. Ее значения изменяются от 360 до 420 г/дм³. В верхней части верхнемотской подсвиты вскрыты предельно насыщенные рассо- лы с минерализацией 518 г/дм³ (Кийская площадь). Состав рассолов в подсолевой гидрогеологической формации преимущественно хлорид- ный кальциево-магниевый и реже кальциево-натриевый (рис. 1.4).

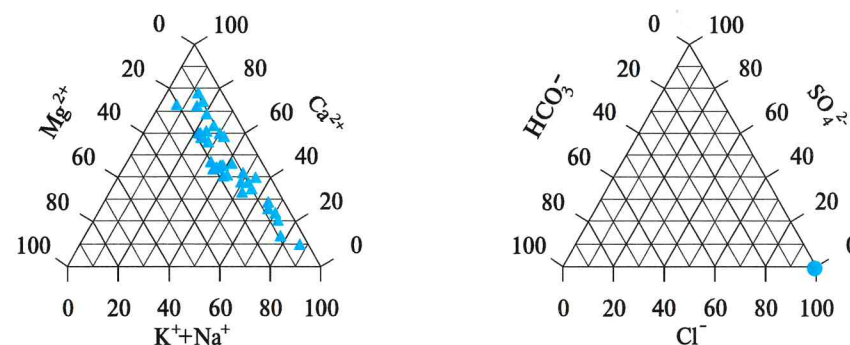


Рис. 1.4. Графики-треугольники химического состава рассолов подсолевой гид- рогеологической формации Ангаро-Ленского артезианского бассейна.

Анионный состав весьма крепких рассолов в основном хлоридный — 95–99%-экв. Среднее содержание хлора 212 г/дм³ (при колебаниях в пределах 122–268 г/дм³). Сульфат- и гидрокарбонат-ионы присутствуют почти в равных количествах — 0,26–0,28 г/дм³ (0,1–0,3%-экв). Катион-

ный состав рассолов более разнообразен. Соблюдается общая тенденция — закономерное изменение содержания натрия, кальция, магния и калия в зависимости от общей минерализации. В целом, среднее содержание кальция в рассолах 56 г/дм³ (10–77%-экв). Среднее содержание натрия 52 г/дм³ (5–86%-экв). Магний присутствует в среднем в количестве 10 г/дм³ (13%-экв), калий — 6 г/дм³ (2,5%-экв).

Воды подсолевой формации в целом характеризуются более низкими коэффициентами корреляции между компонентами раствора, чем воды соленосной формации, т.е. взаимосвязи менее четко выраженные (табл.1.3).

Таблица 1.3

Корреляционная матрица подземных вод подсолевой формации
Ангара-Ленского артезианского бассейна

Ком- понент	Коэффициент корреляции								
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	Br	Li ⁺	Rb ⁺	Sr ²⁺
M	0,224	-0,068	0,467	0,547	0,901	0,385	0,122	0,321	0,413
K ⁺	1,000	0,188	0,122	-0,141	0,251	-0,433	-0,274	0,018	0,163
Na ⁺		1,000	-0,602	-0,723	-0,306	-0,605	-0,293	-0,500	-0,728
Mg ²⁺			1,000	0,595	0,414	0,584	0,009	0,063	0,589
Ca ²⁺				1,000	0,720	0,674	0,355	0,558	0,768
Cl ⁻					1,000	0,471	0,094	0,373	0,621
Br						1,000	0,450	0,132	0,431
Li ⁺							1,000	0,833	0,295
Rb ⁺								1,000	0,712
Sr ²⁺									1,000

Исключение составляет корреляция хлора с минерализацией (K 0,9) и с кальцием (K 0,72), стронция с кальцием (K 0,77) и с рубидием (K 0,71). Натрий закономерно имеет обратную корреляцию с магнием, кальцием, бромом и стронцием. Литий не проявляет положительных взаимосвязей с компонентами рассолов, кроме рубидия (K 0,83). Содержание лития колеблется в пределах 17–349 мг/дм³ (среднее — 68 мг/дм³).

Содержание брома и лития слабо зависит от глубины залегания рассолоносных комплексов. Корреляция с минерализацией более существенная: для Br — линейная с R² 0,61 и для Li — полиномиальная с R² 0,47, однако недостаточная для выявления четких закономерностей (рис. 1.5).

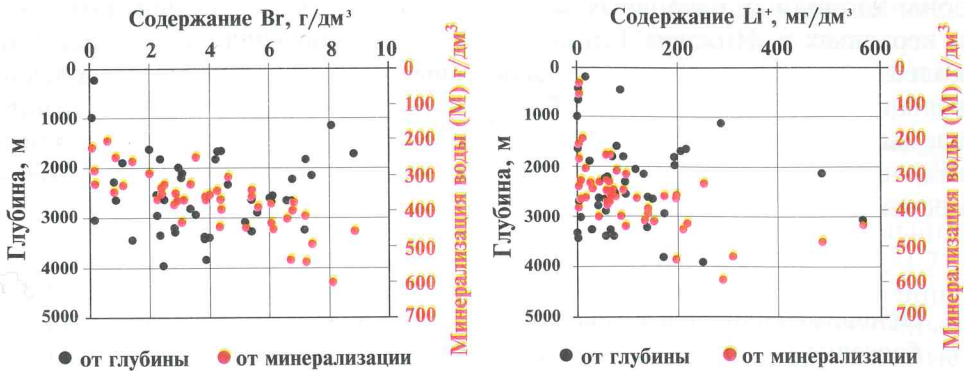


Рис. 1.5. Зависимость содержания брома и лития от глубины залегания гидрогеологических формаций и минерализации подземных вод Ангара-Ленского артезианского бассейна.

1.2.2. Тунгусский артезианский бассейн

ТБ — крупнейший резервуар хлоридных соленых вод и рассолов, отличительными чертами которого является широкое распространение трапповых секущих и пластовых интрузий, а также неравномерная соленосность осадочных отложений чехла [13, 14, 16, 19, 31]. Геологический разрез коррелирует с разрезом АЛБ, однако мощность пластов соли не превышает здесь десятков метров. Хлоридные натриево-кальциевые рассолы широко распространены на глубинах от 500 до 3000 м преимущественно в нижних частях разреза — в верхнепротерозойских и нижнепалеозойских галогенно-карбонатных и терригенно-карбонатных толщах. В вышележащих терригенных угленосных породах карбона и перми мощностью до 700, иногда до 1000 м обычно залегают (вне зон разломов) слабые рассолы, соленые и пресные воды.

Для иллюстрации гидрогеологической стратификации ТБ в таблице 1.4 приведем схему Чонско-Тунгусского бассейна второго порядка [14, 16], характерную для территории Непско-Ботуобинской антеклизы. Рассолоносные гидрогеологические формации тесно связаны с сульфатно-карбонатными отложениями и по отношению к галогенной толще также подразделяются на над-, меж- и подсолевые. Подземные рассолы надсолевой формации представлены типичными рассолами выщелачивания соленосных отложений с исключительно натриевым составом и пониженными концентрациями всех микрокомпонентов.

В вертикальном разрезе хлоридные воды натриево-кальциевого катионного состава залегают непосредственно под пресными, преимущественно гидрокарбонатными водами в центральной части бассейна.

В окраинных районах под зоной пресных вод распространены хлоридные натриевые соленые воды и рассолы, которые сменяются вниз по разрезу хлоридными натриево-кальциевыми рассолами. Мощность

зоны хлоридных натриевых вод в бассейне р. Подкаменной Тунгуски и верховьях р. Нижней Тунгуски достигает 1000–2000 м и зависит от колебаний уровня натриево-кальциевых вод. Хлоридные натриево-кальциевые рассолы в центре бассейна достигают на локальных проницаемых участках уровня местного эрозионного вреза и разгружаются в гидросеть, а с глубин от 100 до 500 м образуют выдержанные рассолоносные горизонты.

Таблица 1.4

Основные водоносные горизонты и комплексы Чонско-Тунгусского бассейна второго порядка, район Непско-Ботубинской антеклизы

Возраст	Свита	Резервуары	Индекс	Н, м	Комплекс
Надсолевая формация					
P-N-Q	—	Q	Q		четвертичный
O	криволуцкая	O	O	0—50	ордовикский
Є ₂₋₃	верхоленская	верхоленский	E ₂₋₃	20—30	надсолевой
Є ₁₋₂	литвинцевская	верхнеангарско-литвинцевский	A ₀	60—150	
Соленосная формация					
Є ₁₋₂	ангарская	бильчирский	A ₁	0—40	ангарский
	булайская	биркинский	A ₂	0—10	булайский
	бельская	атовский	A ₃	50—80	бельский
		христофоровский	A ₅	0—20	
	усольская	балыхтинский осинский	A ₆ B ₁	0—10 25—55	усольский
Подсолевая формация					
V	тэтэрская	усть-кутский	B ₃₋₆	50—60	карбонатный
	собинская	собинский	B ₈	0—10	
	катангская	преображенский	B ₁₂	15—20	
	тирская	верхнетирский ербогаченский	B ₃	0—10	терригенно-сульфатно-карбонатный
			B ₄	0—3	
	непская	ярактинский верхнечонский	B ₁₀ B ₁₃	30—70	терригенный
R-PR	рифей, кора выветривания, фундамент	коры выветривания	KB	0—20	рифей-протерозойский

Примечание. Н — мощность водоносных горизонтов.

Соленосная (межсолевая) гидрогеологическая формация объединяет рассолы ангаро-литвинцевского, булайского, бельского и усольского водоносных комплексов. Рассолы формации отличаются наиболее высокими значениями минерализации (до 550 г/дм³), различным катионным составом (натриевым, натриево-кальциевым и кальциевым), т.е. подземные воды образуют непрерывный ряд между чисто хлоридными натриевыми рассолами выщелачивания и хлоридными кальциевыми предельной метаморфизации. Содержание как натрия, так и кальция изменяется от 10–20 до 70–80 г/дм³ (от 10 до 80%-экв) (рис. 1.6, 1.7). Анионный состав рассолов однообразен и постоянен; основной анион — хлор. Сульфат- и гидрокарбонат-ионы содержатся в ничтожных количествах (меньше 1%-экв). В рассолах фиксируются повышенные концентрации редких щелочей и микрокомпонентов.

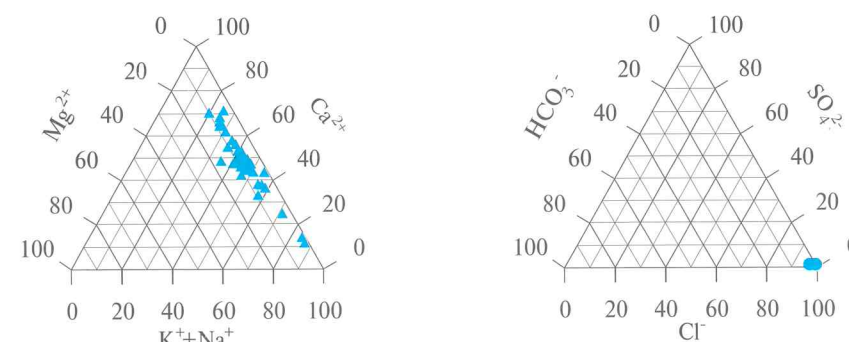


Рис. 1.6. Графики-треугольники химического состава рассолов соленосной гидрогеологической формации Тунгусского артезианского бассейна.

Минерализация рассолов *подсолевой формации* в целом меньше, чем рассолов соленосной формации, она меняется от 36 до 400 г/дм³ и более, в среднем составляя 220–280 г/дм³. В анионном составе также доминирует хлор — до 99,5%-экв.

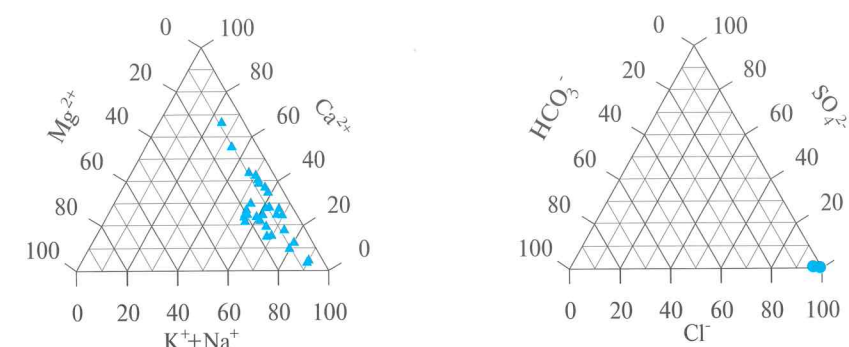


Рис. 1.7. Графики-треугольники химического состава рассолов подсолевой гидрогеологической формации Тунгусского артезианского бассейна.

По катионному составу воды натриевые, кальциево-натриевые, натриево-кальциевые, иногда магниевые-натриевые. Содержание магния не превышает 15 г/дм³ (22%-экв.).

В целом, наиболее высоким содержанием ценных компонентов в ТБ характеризуются хлоридные натриево-кальциевые и кальциевые рассолы с минерализацией до 450–550 г/дм³. Максимальная концентрация Li⁺ в рассолах достигает 900 мг/дм³, Br⁻ — 14 г/дм³. Зависимость содержания этих компонентов от минерализации рассолов и глубины их залегания довольно нечеткая, хотя прослеживается общая тенденция увеличения концентрации ценных компонентов с глубиной и с ростом минерализации вод (рис. 1.8).

На основе результатов анализов подземных рассолов из главных рассолоносных комплексов Сибирской платформы, распространенных в отложениях от рифейской системы до триасовой включительно, В.И. Вожовым [19] предложена гидрогеохимическая классификация, в которой выделены две крупные группы рассолов (хлоридная натриевая и хлоридная кальциевая) и десять типов. Первую группу составляют подземные рассолы и воды главным образом терригенных отложений, заключенные в горизонтах почти всех систем от рифейской до триасовой включительно; вторую — только в горизонтах кембрия, венда и рифея карбонатных и терригенных отложений (табл. 1.4).

Из пяти гидрогеохимических типов хлоридной натривой группы по наиболее высокому содержанию стронция, сравнительно низким концентрациям кальция и общей минерализации и небольшой глубине залегания выделяются рассолы нижнелетнинского типа, локализованные преимущественно в отложениях рифея. Рассолы нижнелетнинского типа распространены преимущественно в приенисейской части ТБ на глубинах от 1000 до 2500 м на расстоянии от 50 до 150 км от р. Енисея.

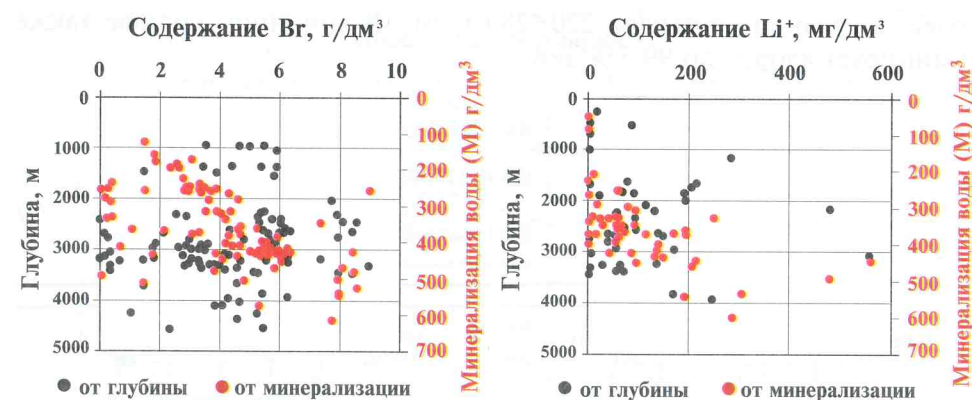


Рис. 1.8. Зависимость содержания брома и лития от глубины залегания гидрогеологических формаций и минерализации подземных вод Тунгусского артезианского бассейна.

Степень гидрогеологической изученности рассолоносных горизонтов в процессе проведения поисково-разведочного бурения на нефть и газ на Нижнелетнинской, Голоярской, Куюмбинской, Юрубченской, Собинской и других площадях и невысокая проницаемость карбонатных коллекторов не позволяют в настоящее время провести оценку перспектив, хотя в целом рассолы нижнелетнинского типа перспективны для постановки поисковых работ.

Рассолы нижнетунгусского типа, распространенные на большей части ТБ, сосредоточены в наиболее мощной карбонатной толще костинской свиты, из которой получены наиболее высокие дебиты на незначительной глубине. По мнению В.И. Вожова, это позволяет рассматривать рассолы данного типа как наиболее перспективные [17, 19]. Рассолы нижнетунгусского типа получены на Володинской, Сухотунгусской, Подкаменной, Нижнетунгусской и других площадях глубокого бурения.

1.2.3. Якутский артезианский бассейн

Основными геологическими комплексами Тунгусского крыла ЯБ являются терригенно-карбонатные, галогенно-карбонатные породы кембрия, терригенно-карбонатные толщи ордовика и терригенные отложения юры общей мощностью более 2000 м. Они прорваны кимберлитовыми трубками среднепалеозойского возраста. В осадочных породах вскрываются подземные воды практически всех градаций — от ультрапресных до рассольных хлоридных натриевых и кальциевых [13, 21, 22, 32]. Литиеносные бромсодержащие рассолы Тунгусского крыла ЯБ приурочены к соленосной (галогенно-карбонатной) и подсолевой (терригенной) гидрогеологическим формациям.

Соленосная гидрогеологическая формация (С₁) сложена слабопроницаемыми карбонатными породами нижнего кембрия, образующими маломощные пласты-коллекторы. Коллекторы представлены трещиноватыми, кавернозными доломитами и ангидритами с низкими фильтрационными параметрами. Притоки рассолов получены с глубины 600–800 м. Состав подземных вод соленосной гидрогеологической формации преимущественно хлоридный магниевый-кальциевый (рис. 1.9). Минерализация рассолов изменяется от 170 до 445, при среднем ее значении 404 г/дм³.

Подсолевая гидрогеологическая формация (V-С₁) приурочена главным образом к терригенным разностям пород, реже — к карбонатным, залегающим на глубине более 1,5 км. Водоносные горизонты представлены маломощными (10–50 м) пачками пород, ограниченными по вертикали и выдержанными по простиранию. Рассолы, залегающие в подсолевых осадочных толщах, имеют минерализацию 170–434 г/дм³. По химическому составу они хлоридные натриевые и кальциево-натриевые (рис. 1.10).

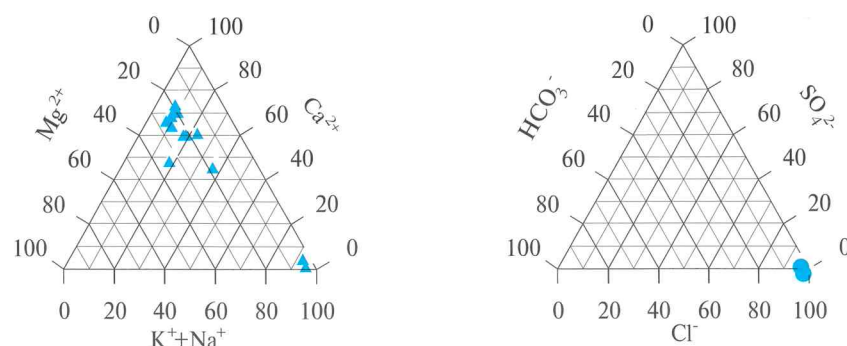


Рис. 1.9. Графики-треугольники химического состава рассолов соленосной гидрогеологической формации Тюнгского крыла Якутского артезианского бассейна.

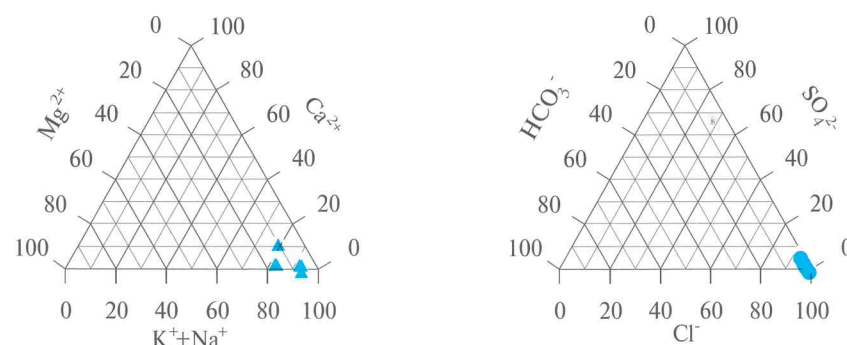


Рис. 1.10. Графики-треугольники химического состава рассолов подсолевой гидрогеологической формации Тюнгского крыла Якутского артезианского бассейна.

Подземные воды соленосной и подсолевой гидрогеологических формаций входят в состав гидрохимической зоны крепких и весьма крепких рассолов, которые являются геохимически едиными. В анионном составе превалирует хлор-ион. Сульфат- и гидрокарбонат-ионы могут отсутствовать, или их среднее содержание не превышает 0,34 г/дм³. Катионы представлены всегда четырьмя элементами с типичным соотношением между ними $Ca > Na > Mg > K$. Это соотношение можно назвать фоновым для рассолоносных формаций венда – нижне-го кембрия. Абсолютное содержание катионов при одинаковой минерализации рассолов может изменяться в 1,5–2,0 раза.

Во всех пробах присутствует бром с концентрацией 0,9–6,8 г/дм³ (около 0,5–1,0%-экв). Содержание лития в соленосных и подсолевых крепких рассолах колеблется от 0,9 до 90,5 мг/дм³. Концентрации бро-

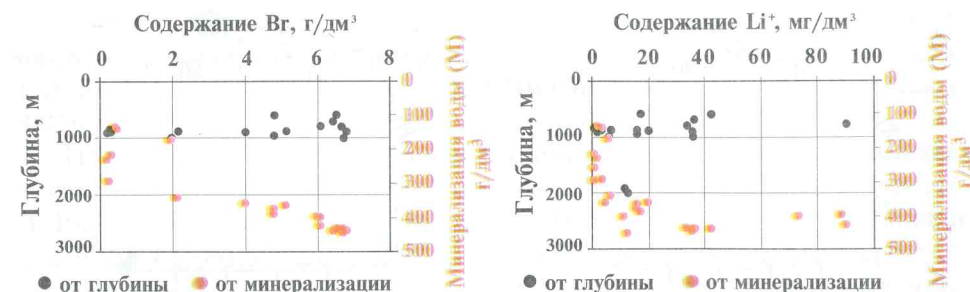


Рис. 1.11. Зависимость содержания брома и лития от глубины залегания гидрогеологических формаций и минерализации подземных вод Тюнгского крыла Якутского артезианского бассейна.

ма и лития заметно увеличиваются с ростом минерализации подземных вод (рис. 1.11). Зависимости содержания этих компонентов от глубины залегания рассолоносных горизонтов не выявлено.

1.2.4. Оленёкский артезианский бассейн

ОБ граничит с ЯБ на северо-западе Сибирской платформы (см. рис. 1.1). Водовмещающие породы бассейна (преимущественно терригенно-карбонатные и карбонатные) мощностью более 2000 м прорваны многочисленными кимберлитовыми и трапповыми телами [22]. Здесь отсутствуют мощные выдержанные пласты каменной соли и типичные для Сибирской платформы хлоридные натриевые рассолы. Подземные воды являются солеными водами и рассолами хлоридного исключительно кальциевого или магниево-кальциевого состава. Рассолоносные комплексы вскрыты в интервале глубин 0,1–2,5 км. Гидрогеологический разрез представлен тремя водоносными комплексами: верхне-, средне- и нижнекембрийским, а также водоносными зонами кимберлитовых тел.

Верхнекембрийский водоносный комплекс (Е₁) приурочен к карбонатным отложениям. Среди плотных непроницаемых слоев мощностью 30–200 м выделяются пласты-коллекторы трещинно-порового типа, распределение которых в плане и разрезе крайне неравномерно. Глубина вскрытия подземных вод возрастает с северо-запада на юго-восток от 90 (в долинах рек) до 700 м (на водоразделах). Подземные воды комплекса представлены хлоридными магниево-кальциевыми или кальциево-магниевыми солеными водами и рассолами (рис. 1.12). Минерализация их изменяется в широких пределах – от 31 до 252 при среднем значении 92 г/дм³ (см. табл. 1.1). Среди катионов во многих пробах преобладает магний (до 48%-экв). Это отчетливо видно по соотношению Ca/Mg с диапазоном 0,7–2,1. Содержание сульфат-иона в среднем составляет 0,98, а гидрокарбонат-иона – 0,13 г/дм³, т.е. менее 4%-экв.

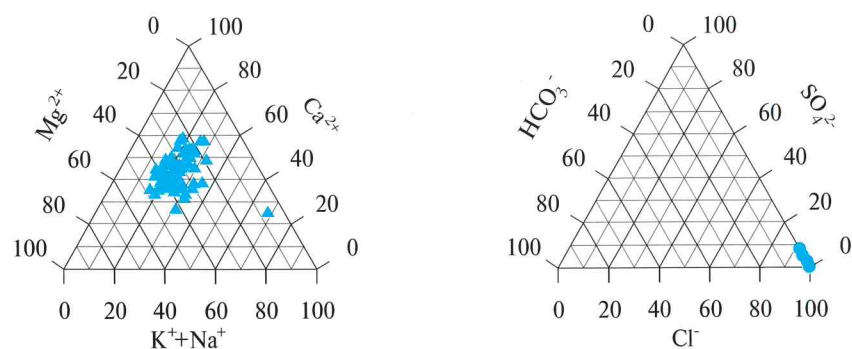


Рис. 1.12. Графики-треугольники химического состава рассолов верхнекембрийского водоносного комплекса Оленёцкого артезианского бассейна.

При анализе корреляционной матрицы установлена тесная взаимосвязь ионов натрия, магния, кальция, хлора и минерализации подземных вод (табл. 1.5). Коэффициенты корреляции изменяются от 0,77 до 0,96. Хлор-бромное (40–80), а также натрий-хлорное (0,1–0,4) отношения устойчивы при всех значениях минерализации.

Содержание брома в соленых водах и рассолах верхнекембрийского водоносного комплекса составляет 1,0–2,6 г/дм³, а содержание лития изменяется в широких пределах — от 3,1 до 120,8 мг/дм³ с четкой тенденцией увеличения их концентрации с ростом минерализации, а также содержания ионов (кроме натрия) в растворе.

Таблица 1.5

Корреляционная матрица подземных вод верхнекембрийского водоносного комплекса Оленёцкого артезианского бассейна

Компонент	Коэффициент корреляции								
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	Br ⁻	Li ⁺	Rb ⁺	Sr ²⁺
M	0,664	0,826	0,823	0,948	0,998	0,905	0,631	0,405	0,833
K ⁺	1,000	0,490	0,579	0,604	0,648	0,649	0,484	0,377	0,643
Na ⁺		1,000	0,560	0,714	0,809	0,634	0,294	0,315	0,573
Mg ²⁺			1,000	0,660	0,816	0,782	0,638	0,294	0,720
Ca ²⁺				1,000	0,954	0,880	0,622	0,418	0,828
Cl ⁻					1,000	0,909	0,642	0,398	0,831
Br ⁻						1,000	0,724	0,437	0,806
Li ⁺							1,000	0,575	0,560
Rb ⁺								1,000	0,316
Sr ²⁺									1,000

Среднекембрийский, нижнекембрийский и верхнепротерозойский водоносные комплексы (V–E₂) приурочены к глинисто-карбонатным, карбонатным отложениям. Глубина вскрытия подземных вод изменяется от 500 до 2500 м.

Подземные воды представлены крепкими и весьма крепкими рассолами хлоридного кальциевого состава. Их минерализация колеблется от 195 до 411 при среднем значении 328 г/дм³ и возрастает в зависимости от глубины залегания водоносных комплексов. Рассолы этой зоны геохимически едины (см. табл. 1.1). Ведущим анионом является хлор. Среднее содержание сульфат- и гидрокарбонат-иона составляет 0,34 и 0,33 г/дм³ соответственно. Среди катионов доминирует кальций (рис.1.13).

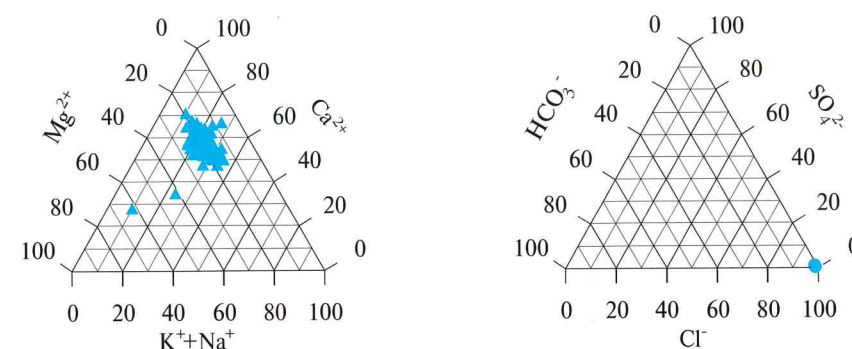


Рис. 1.13. Графики-треугольники химического состава рассолов венд-среднекембрийского водоносного комплекса Оленёцкого артезианского бассейна.

Положительные корреляционные связи между макро- и микрокомпонентами в рассолах венд-среднекембрийских водоносных комплексов в целом сохраняются (табл. 1.6). Значения коэффициентов корреляции брома и лития с минерализацией рассолов и всеми их компонентами (за исключением Na⁺) очень высоки и составляют 0,6–0,9. Среднее содержание брома и лития в рассолах также больше, чем в верхнекембрийском водоносном комплексе, — 4,2 и 183 мг/дм³ соответственно (см. табл. 1.1).

Подземные воды, вскрытые во множестве кимберлитовых тел, которые являются своеобразными гидрогеологическими «окнами», обеспечивающими гидравлическую связь между водоносными комплексами, идентичны по составу и минерализации водам вмещающих пород. Они также могут рассматриваться в качестве гидроминерального сырья, поскольку содержание ценных компонентов не уступает их содержанию в подземных водах осадочных отложений.

Средняя концентрация лития в соленых водах и рассолах водоносных комплексов и обводненных зон кимберлитовых трубков и трапповых

интрузий Оленёкского артезианского бассейна изменяется от 33 до 183 мг/дм³, что более чем в 18 раз превышает его кондиционное содержание в промышленных водах [24]. Среднее содержание брома (>4 г/дм³) в рассолах в 15 раз больше минимального промышленного содержания [24].

Зависимость содержания брома и лития от глубины залегания рассолоносных комплексов и особенно от минерализации подземных вод в Оленёкском артезианском бассейне проявляется очень четко (рис.1.14).

Таблица 1.6

Корреляционная матрица подземных вод венд-среднекембрийских водоносных комплексов Оленёкского артезианского бассейна

Компонент	Коэффициент корреляции								
	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	Br ⁻	Li ⁺	Rb ⁺	Sr ²⁺
M	0,890	0,385	0,745	0,925	0,999	0,930	0,648	0,490	0,781
K ⁺	1,000	0,246	0,654	0,838	0,880	0,845	0,673	0,639	0,776
Na ⁺		1,000	0,053	0,087	0,376	0,247	-0,119	-0,228	-0,046
Mg ²⁺			1,000	0,681	0,758	0,725	0,492	0,401	0,615
Ca ²⁺				1,000	0,920	0,898	0,734	0,587	0,847
Cl ⁻					1,000	0,929	0,647	0,480	0,781
Br ⁻						1,000	0,724	0,471	0,784
Li ⁺							1,000	0,597	0,738
Rb ⁺								1,000	0,660
Sr ²⁺									1,000

С ростом минерализации воды концентрации брома и лития увеличиваются практически прямо пропорционально, значение коэффициента достоверности аппроксимации больше 0,8.

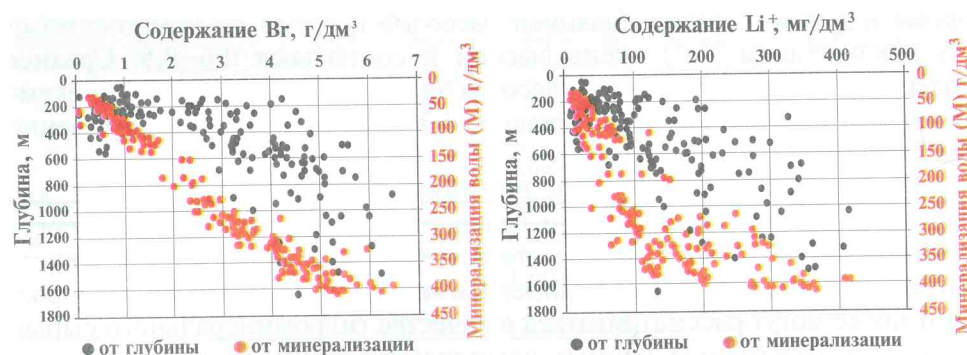


Рис. 1.14. Зависимость содержания брома и лития от глубины залегания водоносных комплексов и минерализации подземных вод Оленёкского артезианского бассейна.

1.2.5. Содержание лития и брома в подземных рассолах

Сопоставим средние содержания лития по рассмотренным перспективным территориям (рис. 1.15). В менее крепких рассолах, тяготеющих к окраинным частям платформы, содержание лития 1–125 мг/дм³. Слабые рассолы краевых участков содержат $\leq n \cdot 10^{-1}$ мг/дм³ лития. Неравномерность обогащения рассолов литием, по-видимому, связана с составом водовмещающих пород, степенью метаморфизации рассолов и интенсивностью сорбционных процессов. Его значительные проявления могут быть связаны с бишофитом и прослоями глин. В каменной соли лития не более чем $5 \cdot 10^{-4}\%$. Среднее содержание лития в галогенной формации составляет 208 мг/дм³, максимальная концентрация его (600 мг/дм³) зафиксирована в балыхтинском водоносном горизонте, вскрытом на глубине 2076 м скважиной Ковыктинская-18 (рис. 1.15) с дебитом на изливе 5300 м³/сут.

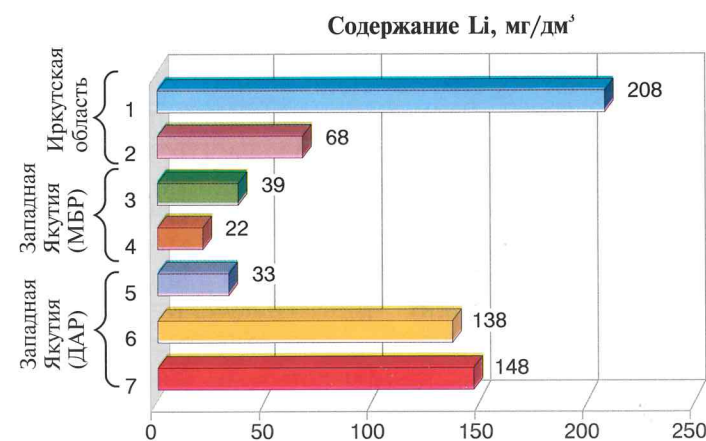


Рис. 1.15. Среднее содержание лития в подземных водах Сибирской платформы (МБР – Мало-Ботуобинский район, ДАР – Далдыно-Алакитский район). 1 и 3 – подземные воды соленосных гидрогеологических формаций; 2 и 4 – подземные воды подсолевых гидрогеологических формаций; 5 – подземные воды верхнекембрийского водоносного комплекса; 6 – подземные воды среднекембрийского, нижнекембрийского и протерозойского водоносных комплексов и обводненных зон кимберлитовых трубок и трапповых интрузий; 7 – дренажные воды карьера трубки Удачная.

В подземных водах Мало-Ботуобинского района содержание лития в соленосных и подсолевых крепких рассолах колеблется в большом диапазоне – от 0,9 до 90,5 мг/дм³. Оно заметно увеличивается с ростом минерализации подземных вод, что характерно для крепких рассолов во всех рассматриваемых районах.

Содержание лития в соленых водах и рассолах верхнекембрийского водоносного комплекса Далдыно-Алакитского района изменяется от 3,0 до 120,8 при среднем значении 33,0 мг/дм³. Среднее содержание лития в рассолах глубокозалегающих (V-Е₂) водоносных комплексов и обводненных зон кимберлитовых трубок и трапповых интрузий возрастает до 138 мг/дм³ (при диапазоне 34–415 мг/дм³). В дренажных водах карьера тр. Удачная среднее содержание лития составляет 148, а наибольшее зафиксированное – 300 мг/дм³. Даже минимальная (14 мг/дм³) концентрация лития в дренажных рассолах имеет промышленное значение.

Одним из путей накопления лития считается процесс метаморфизации подземных вод в условиях гидрогеологической закрытости. Растворимость соединений лития в подземных водах весьма значительна, и поэтому его концентрация растет с увеличением соленасыщенности природных растворов (рис. 1.16).

Содержание лития в рассолах Сибирской платформы (см. рис. 1.15) превышает минимальные промышленные концентрации в 25–40 раз, что соответствует концентрации хлорида лития от 2,0–2,9 и до 4,2 г/дм³.

При повышении минерализации рассола одновременно с литием возрастает содержание брома. В Лено-Тунгусской гидроминеральной провинции его содержание превышает промышленные концентрации в 45–60 раз и составляет от 6,9–10,2 до 13,6 г/дм³ [16, 19, 20, 24, 33, 34].

Особенности геохимии концентрированных, литий-бромсодержащих высокоминерализованных рассолов позволяют рекомендовать

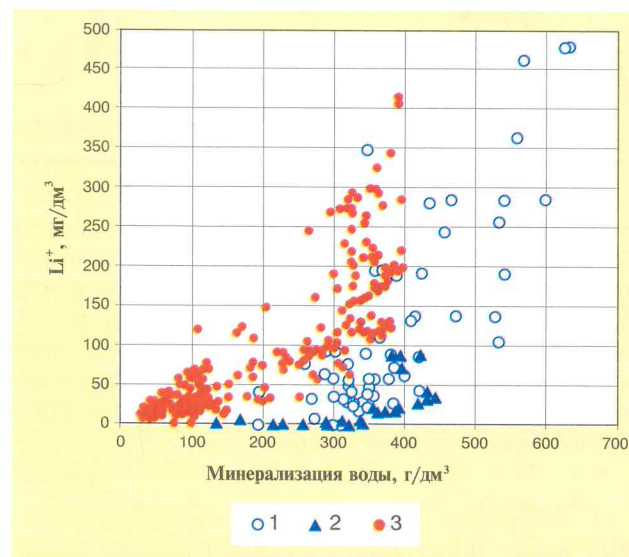


Рис. 1.16. Зависимость содержания лития от минерализации рассолов Иркутской области и Западной Якутии [24].

1 – рассолы АЛБ; 2 – рассолы Тунгусского крыла ЯБ; 3 – соленые воды и рассолы ОБ.

рассолы Сибирской платформы в качестве ценнейшего гидроминерального сырья для получения соединений лития и брома и других элементов и соединений. Авторы не рассматривают в этой работе закономерности накопления и распределения целого ряда других ценных компонентов, высокие содержания которых в глубоких рассолах Сибирской платформы известны многие годы, таких как магний, калий, стронций, рубидий, цезий, бор, йод и многие другие. Детальное изучение гидрохимических взаимосвязей, факторов и обстановок, благоприятствующих накоплению этих и несколько менее изученных редких и редкоземельных элементов, в большей степени является на сегодня сферой научных гидрогеохимических исследований и пока не получило реального практического развития. Технологии селективного извлечения перечисленных элементов из сверхкрепких и предельно насыщенных кальциевых и магниевых-кальциевых рассолов не доведены до промышленного уровня.

1.2.6. Особенности геохимии рассолов, важные для разработки способов извлечения полезных компонентов

Геохимия высококонцентрированных рассолов гидроминеральной провинции Сибирской платформы рассмотрена в специальных работах [1, 5, 7, 11, 14, 23, 31, 35–38]. Изучены условия формирования химического состава, минерализации и накопления в их составе редких элементов, прежде всего лития. Показано, что с ростом минерализации рассола содержание кальция в ионной форме стабильно снижается. При пороговой минерализации 280–320 г/дм³ происходит перестройка катионного состава рассола, а именно замена ионов с малой энергией гидратации (натрий) на активно гидратирующиеся ионы (кальций, магний) [1, 40]. При этом мольная доля солей кальция начинает превышать мольную долю солей натрия. Обратная зависимость характерна для содержания воды в рассоле. При минерализации ≥ 500 г/дм³ наблюдается устойчивая тенденция снижения содержания свободной воды в системе, что объясняется увеличением концентрации сильно гидратирующихся ионов кальция и магния [40]. Выявлены особенности существования устойчивых ассоциатов солей кальция и магния в весьма крепких (150–320 г/дм³) и предельно насыщенных (>500 г/дм³) рассолах, которые создают дефицит свободной воды в системе рассол– Σ солей [39–41]. Дефицит воды в этой системе обуславливает технологические трудности при их переработке [42, 43]. Высокое содержание Ca и Mg в составе рассолов исключает их концентрирование, не позволяя реализовать извлечение лития традиционным путем [43, 44]. Это потребовало разработки специальных приемов для промышленного использования с целью извлечения лития из рассолов с отношением концентраций $\Sigma(Ca+Mg)$ к концентрации лития (показатель R) выше 400 [43, 45, 46].

В пределах Сибирской платформы распространены также рассолы смешанного натриево-кальцевого типа с минерализацией до 300 г/дм³,

содержание LiCl в которых выше минимальных промышленных концентраций [7–10] при содержании $\text{NaCl} \geq 100 \text{ г/дм}^3$ и снижении концентраций MgCl_2 и CaCl_2 .

Преимущественное распространение рассолов смешанного Na-Ca типа отмечается в пределах ТБ, ОБ и ЯБ. Рассолы указанного типа, как правило, приурочены к нефтяным месторождениям (Куюмбинское, Юрубчено-Тохомское, Ботуобинское). Наиболее типичные составы промышленных рассолов для каждого из бассейнов Сибирской платформы приведены в табл. 1.7.

В работе [35] было показано, что в весьма крепких и предельно насыщенных рассолах происходит накопление не только редких щелочных элементов (Li, Rb, Cs), но и других микрокомпонентов (Ba, В, Al, Tl, Si, Ge, Ag, F, Br, I). В глубокозалегающих рассолах Ангаро-Ленского бассейна впервые было обнаружено накопление редкоземельных элементов (РЗЭ) [20, 36]. Количественно были определены церий, неодим, европий, а также торий. В табл. 1.8 показано, что содержание указанных элементов по сравнению с их концентрациями в морской воде увеличивается на несколько порядков. При этом элементы Ca, Mg, Sr, Br находятся в парагенезисе с Y, Zr, Ta, Nb, Th и РЗЭ, имея высокую степень корреляционной взаимосвязи.

Таблица 1.7

Солевой состав рассолов Сибирской платформы [19, 20, 22, 46–48]

Эксплуатационный участок (проявление), артезианский бассейн	Содержание соли, г/дм ³					Σ солей, г/дм ³	R	$\frac{C_{\text{Li}}}{K}$	$\frac{C_{\text{Br}}}{K}$
	LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂				
Знаменский, АЛБ	2,5	6,1	8,2	113	373	515	400	$\frac{0,42}{42}$	$\frac{9,6}{64}$
Ковыктинский, АЛБ	2,3	4,8	22,3	115	427	571	480	$\frac{0,38}{38}$	$\frac{6,3}{42}$
Сухотунгусское, ТБ	1,3	119	44,1	37,6	163	368	310	$\frac{0,22}{22}$	$\frac{3,2}{21}$
Удачный, ОБ	1,8	90,4	38,8	44,5	182	363	56	$\frac{0,30}{42}$	$\frac{4,8}{33}$

Примечание. $R = \Sigma(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{Li}$; C_{Li} , C_{Br} – концентрация лития и брома в рассоле; K – превышение минимальной промышленной концентрации, раз.

Таблица 1.8

Концентрирование редкоземельных и рассеянных (Th) элементов в глубокозалегающих рассолах Сибирской платформы [20]

Элемент	Концентрация в рассоле ($M=358 \text{ г/дм}^3$), мг/дм ³	Концентрация в морской воде (31 г/дм ³) (шельф), мг/дм ³	Коэффициент концентрирования в рассоле по сравнению с морской водой
Ce	1,05	0,00001930	54400
Nd	3,92	0,00000795	493080
Eu	0,01	0,00000032	31250
Th	4,35	0,00001650	263630

Выявленные концентрации РЗЭ имеют один порядок с существующими промышленными кондициями на твердые виды редкоземельного сырья, что позволяет рассматривать глубокозалегающие рассолы как новый генетический тип месторождений РЗЭ. Элементы, обнаруженные в рассолах в устойчивых концентрациях (иттрий, ниобий, цирконий, РЗЭ и др.), пользуются повышенным спросом на мировом рынке. Для их извлечения из нового вида сырья потребуется разработка промышленных технологий. Решение этой задачи может существенно поднять рентабельность освоения гидроминерального сырья глубоких горизонтов на месторождениях Ангаро-Ленского артезианского бассейна (Иркутская область).

Дренажные рассолы трубки Удачная при добыче алмазов являются попутным гидроминеральным сырьем с меньшим содержанием брома и более высоким показателем R. Несмотря на меньшее содержание LiCl (0,95 г/дм³), они являются наиболее доступным сырьем для переработки на соли лития. Затраты на их добычу состоят только в откачивании из карьера. В настоящее время захоронение дренажных рассолов осуществляется на специально созданных полигонах, оборудованных по современным требованиям [21, 22].

Для скважинной добычи глубокозалегающих рассолов наиболее подготовленных участков Верхнеленского месторождения – Знаменского и Ковыктинского – требуется решить как минимум три задачи [20]: безаварийное вскрытие гидрогеологической рассольной зоны; эксплуатацию пласта только при управляемом бурении «на перелив»; поиски пластов-коллекторов для захоронения отработанного рассола и опережающее формирование полигона захоронения (см. раздел 2.5). Согласно результатам регионального изучения территории Сибирской платформы, наиболее обогащены ценными компонентами (литием, бромом, магнием, калием, рубидием, стронцием) именно рассолы галогенной формации, исследованные на юге Ангаро-Ленского (Верхнеленская впадина – Верхнеленское месторождение промышленных

рассолов) [20, 49] и Тунгусского [16, 33, 34, 48] артезианских бассейнов (предельно насыщенные [1] или усольский тип [19]). Рассолы подсолевой (терригенной) формации характеризуются более низким содержанием указанных компонентов [20, 50, 51], поэтому гидрогеологические условия галогенно-карбонатной формации Верхнеленского месторождения, наиболее эффективной с геолого-экономических позиций [20], будут рассмотрены более детально в главе 2.

ГЛАВА 2. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГЛУБОКОЗАЛЕГАЮЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАССОЛОВ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ. НАУЧНО-ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ, ОЦЕНКИ ЗАПАСОВ И ОСВОЕНИЯ

Ресурсы и геологические запасы месторождений гидроминеральной провинции Сибирской платформы не уступают зарубежным аналогам Южной и Северной Америки (Чили, Боливия, США), Центральной Азии (Китай) и Ближнего Востока (Израиль), где в настоящее время осуществляется масштабная добыча уникальных по концентрациям промышленно ценных элементов. Однако в России проблема использования гидроминерального сырья связана с геолого-экономическим аспектом изученности залежей и водозаборных участков, со сложностями обоснования гидрогеологических и геолого-экономических критериев объединения изученных площадей в одно или несколько месторождений [7–10, 49, 51], а также с отсутствием целевой государственной программы по изучению и оценке запасов гидроминерального сырья – промышленных вод и ценных компонентов (лития, рубидия, цезия, стронция, калия, магния, брома и др.). Между тем оценка гидроминеральной сырьевой базы провинции, месторождений и залежей «жидкой руды» имеет важнейшее государственное значение.

2.1. Геологические запасы промышленных рассолов Иркутской области. Понятие месторождения промышленных подземных вод

Перспективы флюидоносности терригенной части разреза глубоких горизонтов Иркутской области изучены в фундаментальных работах Е.В. Пиннекера [1–3] и более поздних работах А.С. Анциферова, В.И. Вожова [47–50] и других исследователей. При оценке перспектив терригенных пластов-коллекторов построены карты эффективной мощности резервуаров на основе данных об эффективной мощности песчаников. Указанные карты-модели распространения и локализации коллекторов-песчаников позволяют оценить перспективы продуктивных горизонтов терригенной формации на промышленные рассолы [52, 53]. На основании имеющихся данных удалось существенно уточнить граничные условия продуктивных горизонтов указанной формации и выполнить оценку геологических и извлекаемых запасов промышленных рассолов [49, 51]. В качестве примеров в табл. 2.1 приведены результаты расчетов по парфеновскому и боханскому горизонтам. Предложенный подход [20, 51] для оценки ресурсов промышленных рассолов подсолевой гидрогеологической формации широко использован для региональной оценки ресурсов рассолов Ангаро-Ленского артезианского бассейна и Лено-Тунгусской гидроминеральной провинции [16, 19, 47, 48, 50].

Таблица 2.1

**Геологические и извлекаемые запасы промышленных рассолов
и ценных компонентов продуктивных горизонтов терригенной
гидрогеологической формации юга Сибирской платформы**

Показатели	Параметры резервуара и промышленные компоненты	Продуктивный горизонт (резервуар)		
		Парфенов- кий	Боханский	Суммар- ные запасы, м ³
Параметры резервуара	пористость, %	6	6	
	мощность, м	8	10	
	площадь, м ²	$2,4 \cdot 10^{11}$	$1,09 \cdot 10^{11}$	
	объем, м ³	$1,92 \cdot 10^{12}$	$1,09 \cdot 10^{12}$	
Запасы рассолов, м ³	геологические	$1,152 \cdot 10^{11}$	$6,54 \cdot 10^{10}$	$1,807 \cdot 10^{11}$
	извлекаемые	$3,456 \cdot 10^{10}$	$1,96 \cdot 10^{10}$	$5,416 \cdot 10^{10}$
Среднее содержание компонента, кг/м ³ Извлекаемое количество данного компонента, тыс. т	K	$\frac{10}{345600}$	$\frac{5}{98100}$	$443,7 \cdot 10^3$
	Mg	$\frac{14}{483840}$	$\frac{10}{196200}$	$680,0 \cdot 10^3$
	Br	$\frac{5}{172800}$	$\frac{5}{98100}$	$270,9 \cdot 10^3$
	B	$\frac{0,05}{1728}$	$\frac{0,03}{588,6}$	$2,3 \cdot 10^3$
	Li	$\frac{0,08}{2765}$	$\frac{0,13}{2550,6}$	$5,3 \cdot 10^3$
	Rb	$\frac{0,01}{346}$	$\frac{0,04}{784,8}$	$1,1 \cdot 10^3$
	Sr	$\frac{2,2}{76032}$	$\frac{2,5}{49050}$	$125,1 \cdot 10^3$
	Mn	$\frac{0,05}{1728}$	$\frac{0,1}{1962}$	$3,7 \cdot 10^3$
	Cs	$\frac{0,001}{34,6}$	$\frac{0,005}{98,1}$	$0,1 \cdot 10^3$

Повторно оценка масштаба прогнозируемой сырьевой базы лития в гидроминеральном сырье провинции на примере Иркутской области и Якутии выполнена [24] на основе ранее проведенных прогнозных оценок [1, 20, 49–51] с учетом новейшего фактического материала по геохимии высокоминерализованных подземных рассолов. Граничные условия схематизированы следующим образом. Площадь платформенной части Иркутской области принята равной $5 \cdot 10^{10}$ м². Мощность гидрогеологических формаций различна, достигает нескольких кило-

метров. Для расчетов принималось значение эффективной мощности слоев, условно равное 10 (соленосная формация) и 20 (подсолевая формация) м. Открытая пористость пород в зависимости от литологических особенностей изменяется в широких пределах: от 2 до 22 %, но, как правило, составляет 4–8 %. Для расчетов средняя пористость пород принята равной 6 %. Расчеты производились по формулам: объем рассолов $V_{\text{рас}} = S \cdot h \cdot n$, геологические запасы растворенных солей $R = V_{\text{рас}} \cdot M_{\text{рас}}$, геологические запасы лития $R_{\text{Li}} = V_{\text{рас}} \cdot C_{\text{Li}}$, модуль содержания лития $= R_{\text{Li}} / S$, где S – площадь распространения рассолоносного горизонта; h – средняя эффективная мощность гидрогеологической формации; n – средняя пористость пород; $M_{\text{рас}}$ – средняя минерализация рассолов; C_{Li} – среднее содержание лития.

В результате несложных расчетов получены следующие значения запасов лития в соленых водах и рассолах галогенно-карбонатной (соленосной) и терригенной (подсолевой) гидрогеологических формаций (табл. 2.2). Эта оценка региональных геологических запасов лития в подземных соленых водах и рассолах платформенной части Иркутской области показывает, что при суммарном объеме рассолов (двух гидрогеологических формаций), составляющем более 80 млн м³, среднее значение геологических запасов лития в этих водах составляет не менее 9 млн тонн [7].

Таблица 2.2

**Региональные геологические запасы растворенных солей и лития
в рассолах в пределах Иркутской области (по данным [24])**

Гидрогеоло- гическая формация	Объем рассолов		Содержание солей			Содержание лития		
	суммарный, $\times 10^{11}$ м ³	модуль объема, м ³ /м ²	в рассолах, кг/м ³	запасы, $\times 10^9$ т	модуль содержания, кг/м ²	в рассолах, г/м ³	средние запасы, $\times 10^6$ т	модуль содержания, кг/м ²
Соленосная	0,3	0,6	454	13,6	272,4	208	6,2	0,12
Подсолевая	0,5	1	340	17	340	68	3,4	0,07
Итого	0,8			30,6			9,6	

Авторы оценивают общие ресурсы лития гидроминеральной провинции Сибирской платформы на порядок выше. Подчеркнем – эта приблизительная оценка по средним значениям всех входящих величин, а также без учета повышенной трещиноватости горных пород в зонах улучшенных коллекторов¹ сопоставима по величине с зарубеж-

¹ В эту оценку запасов (табл. 2.2) авторы не включают результаты оценок геологических запасов подземных соленых вод и рассолов, выполненных В.И. Вожовым [19], хотя его оценки сырьевой базы гидроминеральной провинции, по меньшей мере, на порядок выше.

ными (ресурсами), т.е. с оценками геологических запасов лития других литиеносных провинций мира (Южная и Северная Америка, Китай). Месторождения глубокозалегающих рассолов платформенной части Иркутской области, как «жидкая литиевая руда», при условии плановой подготовки балансовых запасов лития могут в перспективе конкурировать и с мировыми производителями солей лития.

Однако детализация оценок ресурсной базы лития в рассолах, как и других ценных компонентов, требует четкой и однозначной трактовки гидрогеологического строения пустотного пространства пластов-коллекторов в объеме «природных подземных емкостей» или подземных водоносных (рассолоносных) систем, резервуаров, вмещающих глубокозалегающие промышленные рассолы [58], и граничных условий оцениваемых залежей, водозаборных участков. Этот более детальный уровень гидрогеологической изученности рассмотрен в работах [20, 59–61, 65–70].

Понятие месторождения промышленных подземных вод. Обсуждая ресурсную базу промышленных бромолитиеносных рассолов, научно-прикладные аспекты поисково-разведочного цикла, оценки эксплуатационных запасов конкретных объектов — месторождений, залежей и перспективных водозаборных участков в их пределах, крайне важно определиться с базовыми формулировками. Одной из основных категорий, широко используемых в научной дискуссии и прикладных гидрогеологических исследованиях, является категория «месторождения промышленных рассолов». Однако при всей определенности инструктивных документов в литературе по рассолам Сибирской платформы понятие «месторождение» трактуется по-разному. Рассмотрим критерии выделения «месторождения глубокозалегающих промышленных рассолов» на примере Верхнеленского месторождения, выделяемого на территории АЛБ в контурах одноименной впадины.

По А.М. Овчинникову, месторождение — это пространственно оконтуренные скопления воды определенного состава (отвечающего установленным кондициям) в количествах, достаточных для экономически целесообразного использования. А.С. Язвиным и Б.В. Боровским предложено понимать под месторождением подземных вод не участки скопления, а участки с благоприятными условиями отбора подземных вод. Это определение с небольшими изменениями в 1984 г. вошло в инструктивные документы Министерства геологии СССР. Под месторождением подземных рассолов понимается пространственно ограниченная часть водоносной системы, в пределах которой создаются условия, благоприятные для отбора рассолов в количестве, достаточном для целевого использования. По С.С. Бондаренко [7–10], формулировка конкретизирована для экономически рентабельного использования в народном хозяйстве. Речь идет об оконтуривании месторождения (участка) по экономическим критериям. Однако согласно формулировке С.С. Бондаренко, учитывающей показатель минимально-промыш-

ленной концентрации целевых компонентов, под месторождением промышленных рассолов необходимо рассматривать всю территорию АЛБ в контурах распространения рассолоносных горизонтов. А уже *в пределах промышленной зоны месторождения эксплуатация подземных вод может осуществляться только на отдельных участках*, т.е. рентабельная добыча ограничивается водозаборными участками, в пределах которых гидродинамические параметры обеспечивают расчетную потребность водоотбора. Таким образом, в понятие месторождения промышленных рассолов, по С.С. Бондаренко [7–10], включаются балансовые и забалансовые запасы промышленных рассолов в классическом понимании, соответствующие как улучшенным, так и низкопроницаемым коллекторам. Следовательно, необходимо конкретизировать контуры месторождения «поликомпонентной жидкой руды», поскольку через это понятие уточняются естественные или условно принятые границы месторождения или залежи промышленных рассолов. По аналогии с УВ-залежью или, например, стратиформным месторождением твердых полезных ископаемых, можно выделить:

Геологические (структурные, литологические, литофациальные или тектонические контуры), характеризующие наличие и ограничения в плане и разрезе пустотного (емкостного и транзитного) пространства пород-коллекторов с рассольным насыщением, что предполагает границы глубокозалегающих рассолов.

Гидродинамические контуры, которые отождествляются с текущими или предельными расчетными границами депрессионной воронки для оцениваемого водозаборного участка. Именно по этим контурам выделены перспективные участки П.И. Трофимуком, Е.В. Пиннекером, А.А. Дзюбой, З.А. Друговой, Т.А. Серебренниковой.

Технико-экономические контуры, на которые, по С.С. Бондаренко [7–10], оказывают влияние факторы ограничения возможности размещения водозаборных сооружений, вывод земель из сферы народнохозяйственного освоения, а также природоохранные ограничения.

При всей привлекательности и методической обоснованности геолого-экономических показателей для оконтуривания перспективного эксплуатационного участка (месторождения) промышленных литиеносных, бромоносных или поликомпонентных рассолов проблемы общего характера существенно ограничивают реальную работоспособность этих показателей. В нашем случае проведение границ на основании параметров временных кондиций затруднено.

Минимально-промышленная концентрация — параметр, ограничивающий водонапорную систему; на самом деле соответствует границе артезианского бассейна в плане и границе рассолоносной гидрогеологической формации в разрезе.

Минимально-промышленный дебит — «плавающий» показатель, который тесно увязан с изученностью параметров продуктивного рассолоносного пласта. На его обоснование требуются значительные капи-

тальные вложения. Другими словами, минимально-промышленный дебит зависит от изученности продуктивного пласта прямыми методами — глубоким бурением, длительными ОФР, гидропрослушиванием и т.п. Опосредованно на стадии поисков можно принять в расчет радиуса влияния данные площадных геофизических исследований.

Очевидно, на ранних стадиях геологоразведочных работ (поиски, предварительная разведка глубокозалегающих промышленных вод) геолого-экономические показатели имеют подчиненное значение для оконтуривания перспективного участка и оцениваются с определенной погрешностью. В первую очередь необходимо установить закономерности распределения рассолов во вмещающих породах — тип коллектора, структуру элементарной ячейки геологического пространства (пора, трещина), комбинацию ячеек, формирующих гидрогеологическую структуру [58]. Следующий шаг — обосновать наиболее простую расчетную модель (неограниченный пласт, граница с постоянным напором) и геологические границы (ограничение распространения коллектора), если таковые могут быть доказаны. Тогда здесь важны общегеологические показатели, т.е. общая геолого-геофизическая и гидрогеологическая изученность территории оцениваемого участка.

МПК — это определяющий, базовый показатель, от которого зависят геолого-экономические показатели эффективности переработки одного кубического метра рассола. Так, эксплуатационные участки галогенной гидрогеологической формации АЛБ характеризуются самыми большими превышениями МПК. Второй основной экономический показатель — прогнозный или проектный дебит, который будет получен из каждой глубокой скважины будущего водозабора. Именно этот, по сути, обобщенный показатель продуктивности наиболее высок в ряде скважин, вскрывших фонтанирующие интервалы в галогенной гидрогеологической формации. Пластовое давление здесь выше гидростатического, а дебиты фонтанирующих скважин на несколько порядков превышают проектные дебиты, достижимые с принудительным водопонижением для терригенных приточных объектов. Терригенные резервуары характеризуются пластовым давлением ниже гидростатического, и необходима принудительная добыча рассолов с применением водоподъемного оборудования.

Месторождения (залежи) в терригенной гидрогеологической формации можно оценить на уровне ресурсов, используя обобщенные показатели резервуаров залежей (см. табл. 2.1.), оценка же ресурсов карбонатов в значительной мере условна. Более правильно вести накопительный учет каждой залежи (водозаборного участка) в карбонатных коллекторах галогенной формации, по которой гидрогеологические параметры получены попутно, при поисках УВ. Дальнейшие обобщения выполнены по перспективным водозаборным участкам, залежам. Категория «месторождения» [7–10] используется в тексте применительно к тем гидрогеологическим подразделениям провинции (терригенная, га-

логенная гидрогеологические формации как «мегарезервуар»), которые характеризуются принципиальными отличиями важнейших параметров (динамикой залежей глубокозалегающих рассолов, уровнем концентраций полезных компонентов и др.).

2.2. Критерии локализации залежей и типы месторождений глубокозалегающих промышленных рассолов Сибирской платформы

На сегодня выработаны единые теоретически обоснованные критерии, проверенные практикой ГРП на глубокие рассолы Сибирской платформы [20]. Сформулируем *важнейшие критерии локализации зон коллекторов и связанных с ними месторождений и залежей промышленных рассолов* [49, 51]:

Для терригенной гидрогеологической формации — наличие **баровых песчаниковых тел вендского возраста**, повсеместно характеризующихся промышленными притоками пластовых флюидов. Тела подобного генезиса выявлены на территориях Непско-Ботуобинской антеклизы, Ангара-Ленской ступени, в Иркутском и Тулунском Присянье, на внешних склонах Присяно-Енисейской синеклизы в полосе сочленения Ангара-Ленской ступени и Катангской седловины [54, 55]. Это, как правило, главные объекты поисков месторождений УВ, локализацию которых связывают с литологически и тектонически ограниченными ловушками неантиклинального типа [56]. Однако в практике поисково-разведочных работ глубоким бурением в 95% случаев выявляется коллектор с рассольным насыщением, уточняются литолого-стратиграфические особенности разреза и направление дальнейших поисково-разведочных работ. Применительно к изученным и оцененным месторождениям нефти и газа в терригенных коллекторах можно уверенно говорить о наличии подпирающих, гидродинамически активных залежей законтурных (подстилающих) рассолов, которые могут рассматриваться как попутные промышленные рассолы в цикле эксплуатации углеводородных залежей [49, 53, 144]. Типичными примерами таких залежей могут служить Аянско-Ярактинская группа месторождений, Братское газоконденсатное месторождение и западное (Грузновское) обрамление Ковыктинского газоконденсатного месторождения (КГКМ), где подпирающие залежь промышленные рассолы водонефтяного контакта в песчаниках вскрыты разведочными скважинами.

Для галогенной гидрогеологической формации — наличие **пластов карбонатных пород вторичного разуплотнения: повышенной трещиноватости, выщелачивания, перекристаллизации**. Подобные пласты, залежи фиксируются в карбонатах рифея, в венд-кембрийском подсолевом карбонатном и в кембрийском галогенно-карбонатном комплексах (галогенной гидрогеологической формации) осадочного чехла. В латеральном плане зоны развития пород повышенной и удовлетворительной емкости дискретно распространены по всей изученной площади,

с предпочтительной приуроченностью к региональным разломам и участкам выщелачивания карбонатных толщ. К таким объектам приурочены залежи (гидрогеологическая категория) и месторождения (геолого-экономическая категория). Типичными, достаточно детально изученными объектами со сложным карбонатным типом коллектора, являются Знаменский (изучена одна залежь) и Ковыктинский (изучено несколько залежей) участки Верхнеленского месторождения [20] в галогенной гидрогеологической формации нижнего кембрия.

Геологическое строение территории Ангара-Ленского артезианского бассейна описывается в границах трех структурных этажей — надсоленосного, соленосного и подсоленосного. Большинство исследователей отмечается полное несоответствие геолого-структурных планов между этажами. Гидрогеологические условия для выделенных этажей разреза осадочного чехла и соответствующих им гидрогеологических формаций принципиально различны и требуют самостоятельного обоснования [20]. Накопленных на сегодня данных по геологическому строению, тектонике, гидрогеологии осадочных пород-коллекторов и характеристике флюидов, насыщающих пустотное пространство этих коллекторов, вполне достаточно для подтверждения тезиса о несопадении в плане граничных условий для пластов-коллекторов терригенной и галогенно-карбонатной рассолоносных формаций. Различны гидродинамические условия и гидрохимическая характеристика залежей рассолов в этих формациях.

Распространение промышленных вод терригенной формации контролируется граничными условиями АЛБ в классических контурах [49]. Моноклинальное залегание баровых песчаников предопределяет наличие литофациальных и тектонических границ, которые уточняются по данным глубокого параметрического и поискового бурения на нефть и газ. Важнейший критерий — распространение проницаемых пластов песчаников — гранулярных коллекторов на территории бассейна. Такие критерии обоснованы для каждого из четырех артезианских бассейнов, в первую очередь с целью научного прогноза нефтегазоносности Сибирской платформы. В работах А.Э. Конторовича, Н.В. Мельникова, Г.Г. Шемина и других исследователей приведена классификация резервуаров, учитывающая как стратиграфический объем, так и площадь их распространения [54–56].

По этим параметрам [58–60] выделяются мегарезервуары, макро-резервуары, мезорезервуары и пласты. Они состоят из экранирующих УВ комплексов, горизонтов и пластов и проницаемых — нефтегазоносных (флюидоносных) — этажей, комплексов, горизонтов и пластов. Термин «флюидоносные» корректнее отражает насыщение пустотного пространства разреза резервуаров осадочного чехла углеводородами и концентрированными рассолами, соотношение которых экспертно оценивается как 5% к 95% соответственно.

Рассмотрим крупнейшую Непско-Ботуобинскую нефтегазоносную область площадью 250 тыс. км², расположенную в центральной части

Сибирской платформы в пределах трех артезианских бассейнов — АЛБ, ТБ и ЯБ. В осадочном чехле НБА на основе детальной корреляции отложений, анализа их литологического состава и емкостно-фильтрационных свойств выделены девять резервуаров [54], объединенные в три макрорезервуара (вендский, верхневендско-нижнекембрийский, кембрийский), в которых найдены залежи и месторождения УВ или прямые признаки нефтегазоносности. Это нижненепский, верхненепский, нижнеиктехский, нижнеданиловский, верхнеданиловский, усольский, бельский, булайский и литвинцевский резервуары [55]. В более современном обобщении [56] расчленение резервуаров дополнено вилучанским пластом и его аналогами (В14), залегающими ниже непского, и среднеданиловским пластом (Б7), а также изменены названия некоторых из них [56]. Гидрогеологическая стратификация разреза НБА, по М.Б. Букаты [31], приведена в табл. 1.4.

В карбонатных коллекторах галогенно-карбонатной формации АЛБ наблюдается принципиально иная картина. Перспективной для общих поисков, по мнению авторов, считается Верхнеленская впадина — основная палеоструктура депрессионного типа, сформированная в нижнепалеозойский этап развития южной окраины Сибирской платформы. В соответствии с современными представлениями о геологическом строении, Верхнеленская впадина оконтуривается по палеомощностям слагающих ее осадочных пород и рассматривается М.С. Дубровиным в качестве древней палеодепрессии [27]. В современном плане с юго-восточной стороны Верхнеленская впадина примыкает к Байкальской горной области, на северо-западе ограничивается долинами рек Ангары и Тубы, низовьями р. Непа и верховьями р. Пеледуй. Соленосная формация занимает на указанной территории площадь более 200 тыс. км², суммарная мощность каменной соли достигает 900 м. В контурах Верхнеленской впадины выделены Верхнеленское (Ангара-Ленское) месторождение глубокозалегающих промышленных металлоносных литиеносных бромсодержащих рассолов в галогенно-карбонатной гидрогеологической формации [49, 51], наиболее перспективное для поисково-разведочных работ.

В пределах Сибирской (Лено-Тунгусской) гидроминеральной провинции на основе строения элементарной ячейки пустотного пространства резервуара [58] выделяется три типа месторождений (залежей) глубокозалегающих промышленных рассолов [150].

Первый, наиболее простой, пластовый тип залежей рассолов приурочен к гранулярным коллекторам терригенной гидрогеологической формации. Для него определены совершенно конкретные характеристики гидродинамики, гидрохимии, особенности распределения рассолов в пустотном пространстве. Характерным примером этого типа является Иркутское месторождение промышленных рассолов, оцененное П.И. Трофимуком в парфеновском рассолоносном горизонте.

Второй, более сложный, тип месторождений (залежей) рассолов выделяется [20] в галогенной гидрогеологической формации. Залежи

рассолов приурочены к сложным каверно-трещинным и трещинно-каверновым карбонатным коллекторам. Фильтрационное поле дополнительно осложнено наложенными трещинно-жильными и карсто-во-жильными гидрогеологическими структурами транзитного типа. В плане распределение зон улучшенных коллекторов имеет мозаичный характер, обусловленный структурно-тектоническим фактором. Эти зоны наблюдаются в области распространения соленосных толщ кембрия в пределах внутренних (южных и центральных) районов Сибирской платформы, ранее называемых Восточно-Сибирским солеродным бассейном, а в современных схемах районирования — Туруханско-Олёкминским фациальным регионом [55]. При геологическом изучении Верхнеленской впадины установлена корреляционная связь наложенных структурных форм проседания и глубинного соляного карста с локализацией гидрогеологических структур в плане [51, 59]. Распределение субпластовых аномально гидропроводных коллекторов жильного типа в зонах межпластовых срывов в плане увязано с шарьяжно-надвиговой тектоникой, с процессом надвигообразования [20, 59–61]. Картина распределения наложенных гидрогеологических структур подчинена закономерному распределению аллохтонных антиклиналей в пределах Присаянского и Байкало-Патомского надвигового пояса [29, 30, 64]. Восточное, надвинутое, крыло аллохтона, антиклинали осложнено структурами проседания. Гидродинамическая изоляция локальных гидрогеологических структур с аномальными параметрами (АК-АВПД) от выше- и нижезалегающих рассолоносных формаций, возможно, является важнейшим фактором формирования третьего базового признака — аномально высокой минерализации, типичной для весьма крепких и предельно насыщенных рассолов галогенной формации [20, 61]. Перечисленные структурно-гидрогеологические, гидрогеохимические и гидродинамические критерии выделения месторождения такого типа или отнесения к нему новых перспективных эксплуатационных участков позволили выделить [20, 49, 150] Верхнеленское (Ангара-Ленское) месторождение глубокозалегающих промышленных рассолов в границах одноименной впадины.

Третий, самостоятельный, тип гидрогеологических структур и связанных с ними залежей и месторождений глубокозалегающих рассолов — это вертикально построенные гидрогеологические массивы рудоносных диатрем, трубок взрыва, сформировавшихся при внедрении мантийных расплавов в верхи платформенного чехла [62, 63]. Собственно гидрогеологическая структура объединяет внутренний объем пород-коллекторов в контуре эруптивного контакта эксплозии, трубки взрыва и сопряженные отрицательные структурные формы проседания и глубинного соляного карста — «воронки проседания» [64, 150].

Структурно-вещественный комплекс трещинно-брекчированных горных пород железорудных и кимберлитовых трубок взрыва отличается, однако залегание подземных вод в такой гидрогеологической

структуре подчиняется единым закономерностям распределения пустотного пространства — трещиноватости гидрогеологического массива и приконтактной зоны. Едины и гидродинамические условия — распределение давлений в пустотном пространстве трубки взрыва и в рассолоносных горизонтах вмещающих нормально-осадочных пород.

Фильтрационная структура трубки взрыва, которая субвертикально прорывает всю толщу нормально-осадочных пород чехла платформенных отложений, сопряженных с ней субпластовых трапповых силлов, и осложняется вторичной структурой воронки проседания осадочных пород, объединяет разные по фильтрационно-емкостным параметрам нормально-осадочные рассолоносные горизонты и комплексы описанных гидрогеологических формаций артезианского бассейна [21, 64].

Разгрузка, перетекание из субпластовых рассолоносных горизонтов и комплексов чехла в трещинно-карстовый массив, «гидрогеологическое окно», активизируется снижением уровня подземных вод в карьере при добыче полезных ископаемых — железных руд или кимберлитов, причем сложная воронка депрессии формируется в каждом из сообщающихся рассолоносных горизонтов, имеющих активно-проницаемый контакт с гидрогеологическим массивом. Сложно или невозможно искусственно разделить залежь, понимаемую нами вслед за Е.В. Пиннекером [58] как *«распределение подземных вод в занимаемом ими геологическом теле»* либо *«резервуар или емкость подземных вод»* в трещиноватом массиве трубки взрыва и трапповых силлах, и залежи в рассолоносных горизонтах и комплексах нормально-осадочного чехла вокруг трубки. Это единое сложное месторождение (залежь) либо его часть, водозаборный участок. Наиболее корректно, по мнению авторов, оценивать эксплуатационные запасы такого участка гидравлическим методом. Примерами месторождений (промышленных рассолов) третьего типа являются магнетитовые месторождения Ангарской железорудной провинции (АЛБ) — Железногорское, Рудногорское [64], и кимберлитовые трубки Далдыно-Алакитского алмазоносного района Западной Якутии — Далдыно-Мархинское месторождение (трубка Удачная, ОБ) [150].

В настоящее время самыми высокими дебитами фонтанирования рассолов из глубоких скважин и наиболее высокими концентрациями ценных элементов — лития, брома, магния и др. — характеризуются залежи галогенной гидрогеологической формации Верхнеленского месторождения промышленных рассолов (АЛБ). Значительный объем гидрогеологических исследований в последнее десятилетие был посвящен выявлению и изучению закономерностей распределения и локализации предельно насыщенных рассолов в карбонатном осадочном чехле, особенно поискам и картированию геофизическими методами зон улучшенных и аномальных по проницаемости коллекторов [20, 33, 34, 49, 51, 59–61, 69–74]. Карбонаты, как правило, характеризуются сложными типами коллекторов [65, 68, 71–85]. Более детально

рассмотрим структурно-гидрогеологические условия Верхнеленского месторождения (АЛБ) и участок трубки Удачная (ОБ).

2.3. Примеры оценки прогнозных эксплуатационных запасов промышленных рассолов по перспективным участкам

Переходя к оценкам прогнозных эксплуатационных запасов, которые выполнялись по отдельным перспективным участкам Лено-Тунгусской гидроминеральной провинции в соответствии с методическим подходом МИНГЕО СССР (РОСНЕДРА) [7–10, 52, 54–57, 86], необходимо подчеркнуть крайне неравномерную гидрогеологическую изученность этой гигантской территории. В терригенной гидрогеологической формации (первый тип) оценены семь участков Иркутского месторождения, Братская группа перспективных участков [49], Парфёновский участок в Осинском районе. К оцененным промышленным рассолам терригенной формации мы относим попутные рассолы нефтегазоконденсатных месторождений НБА — *первый тип* месторождений.

В карбонатных толщах галогенной гидрогеологической формации оценены перспективные участки в пределах Верхнеленской впадины (АЛБ), Тетеро-Алтыбское месторождение на восточной границе ТБ, Сухотунгусское месторождение в костинской свите кембрия. Эти участки характеризуют *второй тип* месторождений.

Несколько особое положение занимает гидрогеологическая стратификация трубки Удачная (ОБ). Дренажные рассолы откачиваются из карьера, вскрывающего толщу пород-коллекторов с рассолами разной минерализации. Собственно кимберлитовая трубка является классическим «гидрогеологическим окном» (*третий тип* месторождений), объединяющим через вертикальные каналы фильтрации различные рассолоносные комплексы. Постоянное понижение уровня подземных вод, который поддерживается системой осушения карьера, приводит к формированию значительной по размерам воронки депрессии [21–23, 32], поэтому оценка запасов дренажных рассолов и ценных компонентов в них выполнена по данным многолетних режимных наблюдений за водопритоком в карьер и за химическим составом промышленных рассолов.

Условия распространения и залегания промышленных рассолов в пределах галогенно-карбонатной и терригенной гидрогеологических формаций принципиально различны. Для галогенно-карбонатного гидрогеологического комплекса характерны невыдержанность коллекторских свойств проницаемых интервалов разреза, гидродинамическая разобщенность как по вертикали за счет мощной соленосной толщи, так и в плане из-за тектонических, литофациальных барьеров, наличие отдельных блоков, что отмечается

многими исследователями и подтверждается материалами опытно-фильтрационных работ и гидродинамическими построениями. Установлено [20, 41, 65, 68], что высокодебитные фонтанирующие объекты приурочены к интервалам разреза галогенно-карбонатного осадочного чехла с характерной записью картины сейсмического волнового поля. Для перспективных участков, в пределах которых проводились сейсморазведочные работы методом МОВ, МОГТ, такие зоны протрассированы, оконтурены в плане и вынесены на карту. На данном этапе оценки предложено принимать контуры зон за граничные условия распространения высокоомного коллектора и отождествлять их с границами, в пределах которых значения параметра водопроводимости (km) определяются по результатам опытно-фильтрационных работ. За пределами указанных зон параметр km принимается по результатам опробования или испытания близлежащих глубоких скважин разведочной площади или соседних площадей. Расчетная схема и формула для подсчета эксплуатационных запасов выбраны для каждого участка, исходя из специфики залежи. Необходимо отметить, что в ряде случаев при вскрытии высокодебитных рассолоносных горизонтов в процессе бурения продуктивный интервал (зона) работал на перелив в течение нескольких часов, недель или даже месяцев; например, Омолойская 13, Знаменская 3, Знаменская 3А, Ковыктинская 3, Ковыктинская 19, Балаганкинская 2 и Балыхтинская 5 — 1–6 месяцев, Рудовская 176 и Карахунская 2 — около недели [41]. При этом данные полевых замеров (пластового и забойного давления, температуры изливавшегося рассола), выполненных на этих объектах в процессе фонтанирования, кривые восстановления давления на устье и систематические наблюдения за изменением химического состава фонтанирующего рассола являются надежной основой опытно-фильтрационных работ, опытных выпусков. Значения расчетных гидрогеологических параметров, полученные в процессе обработки этих материалов, соответствуют требованиям, предъявляемым к исследованию таких горизонтов. В совокупности гидрогеологические и геолого-геофизические материалы по рассматриваемым участкам позволяют, с нашей точки зрения, отнести рассчитанные величины эксплуатационных запасов к категориям $C_1 + C_2$. При отсутствии указанных данных и невозможности расчета гидрогеологических параметров, качественных гидрогеологических характеристик эксплуатационные запасы отнесены к категории C_2 . Изложенный подход апробирован в ГЭК Госплана СССР с участием экспертов ГКЗ.

Ниже приводятся примеры оценки эксплуатационных запасов промышленных рассолов по отдельным перспективным участкам.

2.3.1. Прогнозные эксплуатационные запасы промышленных рассолов Знаменского участка Верхнеленского месторождения, Ангара-Ленский артезианский бассейн

Знаменский участок выделен в пределах одноименной разведочной площади глубокого бурения. Здесь в 1986 г. в скважине ЗР с глубины 1818 м из отложений межсолевого пласта доломитов в средней части усольской свиты нижнего кембрия получен фонтанный приток рассола с удельным весом 1,42 г/см³, расчетным пластовым давлением 33,4 МПа, избыточным давлением на устье до 165 атм и дебитом при самоизливе до 7000 м³/сут [108]. На объекте проведены гидродинамические исследования, а также гидрохимическое и технологическое опробование продуктивного горизонта. Химический состав проб из продуктивного горизонта не отличается от химического состава рассолов галогенно-карбонатной формации и соответствует региональным гидрогеохимическим закономерностям. Дебит скважины достаточен для обоснования перспектив освоения участка с целью добычи и переработки промышленных рассолов. По этим материалам была выполнена первая оценка эксплуатационных запасов [22, 123]. Для определения km по восстановлению уровня использовались данные, приведенные в работе [30]. Знаменская площадь достоверно охарактеризована данными сейсморазведки МОГТ и электроразведки ЧЗ-ВП. В результате интерпретации временных разрезов установлено, что скважина Знаменская 3 пробурена в зоне ухудшения прослеживаемости отражающих горизонтов и повышенной проводимости, четко локализованной по площади. Установлено, что практически все скважины с высокодебитными проявлениями рассолов из галогенно-карбонатной толщи в процессе бурения пространственно приурочены к зонам, которые отождествляются с локальными структурно-вещественными неоднородностями в разрезе и, как правило, характеризуются гораздо более высокими значениями фильтрационно-емкостных свойств (ФЕС). Контуры зоны, выделенной на временных разрезах, предложено условно принять за границы зоны с высокими значениями водопроницаемости ($km=8,6$ м²/сут).

Значительная неоднородность ФЕС галогенно-карбонатных коллекторов в плане и разрезе позволяет рассматривать продуктивный объект как среду с «двойной пористостью» [59]. Такая схематизация дает возможность оценить запасы промышленных рассолов, которые будут получены из двух фильтрационных сред — преимущественно поровой матрицы и трещинно-поровой, перераспределяющей фильтрационной системы с высокими ФЕС.

Оценка прогнозных эксплуатационных запасов промышленных рассолов Знаменского водозаборного участка выполнена двумя методами: гидравлическим и гидродинамическим [20].

Гидравлический метод оценки эксплуатационных запасов подземных вод основан на связи дебита и понижения уровня, изученной эмпирически [126]. Величине рассчитанного предельно допустимого пониже-

ния (1338 м) соответствует дебит 6300 м³/сут. Эта величина согласуется с величиной дебита начального излива (7000 м³/сут), зафиксированной на момент вскрытия продуктивного интервала скважиной.

Оценка прогнозных эксплуатационных запасов рассола *гидродинамическим методом* заключается в расчете водопритока к водозаборным сооружениям [82, 125]. Для зоны с высокими значениями km принята схема замкнутого водонепроницаемого контура. Оценка привлекаемых запасов, локализованных в блоках галогенно-карбонатных пород с низкими фильтрационными свойствами, выполнена на основе схемы неограниченного пласта. Запасы промышленных рассолов участка равны сумме запасов, рассчитанных по каждой схеме. По первой схеме оценка эксплуатационных запасов определена по формуле:

$$Q = \frac{4 \cdot \pi \cdot km \cdot S}{\lg \frac{R}{r} + \frac{2at}{R_k} - \frac{3}{4}},$$

где Q — дебит водозабора, м³/сут; S — понижение уровня воды, 1338 м; km — коэффициент водопроницаемости, 8,6 м²/сут; a — коэффициент пьезопроводимости, 105 м²/сут; t — срок эксплуатации водозабора, 10000 сут; R_k — радиус замкнутого контура, 4990 м; r — радиус скважины, 0,1 м; R — радиус влияния, м.

Понижение уровня воды в скважине определялось из возможностей водоподъемного оборудования. Насос марки УЭЦН6-500-1000, с учетом плотности рассола (1,42 г/см³), может работать до глубины 704 м. Для схемы замкнутого водонепроницаемого контура прогнозные эксплуатационные запасы составили 820 м³/сут.

Привлекаемые запасы промышленных вод подсчитаны по схеме «большого колодца» в неограниченном пласте с коэффициентом водопроницаемости, равным 0,5 м²/сут, по формуле:

$$Q = \frac{4 \cdot \pi \cdot km \cdot S}{\lg \frac{6,12 \cdot a \cdot t}{R_0}},$$

где R_0 — радиус «большого колодца», 4990 м; km — коэффициент водопроницаемости, 0,5 м²/сут.

Для схемы «большого колодца» в неограниченном пласте эксплуатационные запасы промышленных рассолов составили 1530 м³/сут. Суммарные эксплуатационные запасы рассолов по двум схемам составили 2350 м³/сут.

Согласно заключению ГЭК Госплана СССР от 15.01.91 г., эксплуатационные запасы рассолов на Знаменском участке были оценены в

объеме 2406 м³/сут и отнесены к категории С₂. Общая минерализация рассола 625 г/дм³, химический состав его следующий (г/дм³): кальций до 153, магний до 37, стронций до 6,2, калий до 6, натрий до 3, литий до 0,48, рубидий до 0,01, марганец до 0,115, бром до 10,6, хлор до 371, йод до 0,013, бор до 0,03.

В 1992 г. была создана научно-производственная внедренческая фирма «Брайнсиб». Ее основными задачами являлись: проведение геологоразведочных работ, создание и опытная проверка технологических и аппаратурных схем добычи и переработки гидроминерального сырья, оценка запасов и обоснование параметров временных кондиций, создание производственной базы для последующего освоения месторождения. Предполагалось, что запуск в эксплуатацию опытного производства брома и солей лития положит начало промышленному освоению уникальной по качеству и масштабам гидроминеральной сырьевой базы.

В 1993–1997 гг. на Знаменском участке был выполнен поисковый этап ГРП. На расстоянии 750 м от скважины 3Р пробурена вертикально-наклонная скважина 3А. Она вскрыла межсолевой карбонатный «знаменский» рассольный горизонт с аномально высоким расчетным пластовым давлением — 423 атм. Дебит перелива рассола при спуске лифта — 2780 м³/сут, удельный вес — 1,42 г/см³. Для исследования возможностей закачки отработанного рассола в верхнеангарскую свиту пробурены две нагнетательные скважины 3-Б и 3-В (глубиной 680 и 710 м соответственно). Проведены работы по испытанию и ОПЭ продуктивного пласта в скважине 3А и полигона захоронения в скважине 3Б и 3В. Построен вахтовый поселок, столовая, склады, гараж, пилюрама. На базе Знаменского проявления (участка) фирмой «Брайнсиб» спроектировано и начато создание опытно-промышленного производства технического брома мощностью до 3000 т/год и солей лития мощностью до 800 т/год. В целях создания сети скважин для подсчета запасов, а также бесперебойного обеспечения сырьем строящегося завода по переработке гидроминерального сырья дополнительно запроектировано бурение двух разведочно-эксплуатационных скважин в пределах продуктивного поля. Объем добычи согласован в размере 1250 м³/ч. Вид скважин вертикально-наклонный. Для изучения полигона подземного захоронения отработанных рассолов в объемах до 1400 м³/сут и попутного поиска залежей газа запроектировано бурение специальной разведочно-эксплуатационной скважины глубиной 3000 м. Разработана и апробирована принципиальная технологическая схема обращения с отходами производства, позволяющая обеспечить экологическую безопасность и профилактику чрезвычайных ситуаций, надежность захоронения отходов. Для Иркутской области предложенная схема реализована впервые в процессе поисково-разведочных работ в виде опытного полигона захоронения, который включает две на-

гнетательные скважины, совмещенные с вариантом захоронения через межколонное пространство эксплуатационной скважины [20, 51].

В контуре лицензионного отвода при расчетном понижении 2000 м ресурсы рассолов по категориям P₁+P₂ оцениваются в 11000 м³/сут (4 млн м³/год) на проектный водозабор из девяти скважин. При этом эксплуатационные ресурсы лития (Li) оценены в 1950 т/год, из них P₁ — 1000 т/год (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Ресурсы и прогнозные эксплуатационные запасы рассолов и лития на Знаменском участке Верхнеленского месторождения промышленных рассолов ([51] с дополнением)

Условная категория	Запасы рассолов, м ³ /сут	Запасы лития, т/год	
		год	на расчетный срок (25 лет)
C ₂	2400	320	8000
P ₁	5800	1000	25000
P ₁ +P ₂	11000	1950	53500

2.3.2. Прогнозные эксплуатационные запасы промышленных рассолов Верхленского участка Верхнеленского месторождения, Ангаро-Ленский артезианский бассейн

В процессе поисково-разведочных работ на нефть и газ на Верхленской площади получены притоки промышленных вод из двух скважин — Верхленской 100 и 131. В последней с глубины 2086 м из отложений доломитов осинского горизонта усольской свиты нижнего кембрия (галогенная гидрогеологическая формация) получен фонтанный приток рассола с удельным весом 1,3 г/дм³, с расчетным пластовым давлением 42 МПа и дебитом при самоизливе до 900 м³/сут. Минерализация рассола составляет до 436,4 г/дм³, содержание брома до 6,5 г/дм³ (табл. 2.4). Тип коллектора сложный: трещинно-поровый, трещинно-поровый-кавернозный, трещинный. Открытая пористость осинского горизонта изменяется от 0,1 до 14,2 %, редко до 18 %, межзерновая проницаемость — до 170 мД. В продуктивных скважинах среднее значение открытой пористости по геофизическим исследованиям скважины (ГИС) составляет около 9 %, межзерновая проницаемость — до 2 мД, трещинная — до 40 мД. Вследствие низкого выхода керна трещинный коллектор практически не изучен. Эффективная мощность осинских доломитов по данным ГИС около 20 м.

На объекте также были проведены гидродинамические исследования и гидрохимическое опробование. Коэффициент водопроводимости определен по описанной в [30] методике и составил 3 м²/сут.

Таблица 2.4

Характеристика Верхоленьского участка, Ангари-Леньское месторождение

Площадь, номер скважины; интервал, м	Название горизонта	Минерализация, г/дм ³	Li, мг/дм ³	Sr, мг/дм ³	Br, мг/ дм ³	Дебит, м ³ /сут
Верхоленьская 131; 2043–2087	Осинский	436,4	282	2735	6500	900
Верхоленьская 100; 2080–2226	Осинский	411,4	135	1682	6733	16–25

По данным сейсморазведки МОГТ, скважина Верхоленьская 131, пробуренная в зоне ухудшения прослеживаемости отражающих горизонтов, в плане представляет собой линейный прогиб, поэтому граничные условия схематизированы как пласт с полунепроницаемыми границами и расстоянием между ними 5000 м. Схема водозабора принята в виде линейного ряда из двух скважин, расположенных на одинаковом расстоянии от непроницаемых границ – 2500 м и в 100 м друг от друга.

Оценка эксплуатационных запасов выполнена по формуле:

$$Q = \frac{4\pi \cdot km \cdot S}{\frac{7.1 \cdot at}{L} + 2 \ln \frac{0.16L}{R_{пр} \frac{\sin \pi d}{L}}}, \text{ где}$$

где S – понижение уровня воды в скважине, 952 м; km – коэффициент водопроводимости, 3 м²/сут; a – коэффициент пьезопроводности, 10 м²/сут; t – срок эксплуатации водозабора, 10000 сут; L – ширина полосы, 5000 м; d – расстояние скважины до водонепроницаемой границы, 2500 м; $R_{пр}$ – приведенный радиус группы скважин, м ($R_{пр} = r$; r – расстояние от точки понижения уровня до взаимодействующих скважин). Прогнозные эксплуатационные запасы по Верхоленьскому перспективному участку оценены в 1000 м³/сут [40].

2.3.3. Прогнозные эксплуатационные запасы дренажных рассолов трубки Удачная, Далдыно-Мархинское месторождение, Оленёкский артезианский бассейн

Отработка крупнейшего алмазного месторождения России трубки Удачная многие годы осложнена притоком хлоридных кальциевых подземных рассолов. За время проведения горных работ общий объем откачанных дренажных вод превысил 20 млн м³ (карьер трубки Удачная) [22]. Одним из способов утилизации дренажных вод может

быть использование их в качестве сырья для совместного извлечения полезных компонентов, в том числе лития и брома. Представление о количестве ценных продуктов, которые возможно получить из карьерных стоков, составим на примере оценки дренажных рассолов карьера трубки Удачная как гидроминерального сырья.

В пределах Далдыно-Алакитского алмазоносного района Якутии расположен второй по величине после Мало-Ботубинского (г. Мирный) центр добычи алмазов. Здесь разрабатываются кимберлитовые трубки Айхал, Зарница, Комсомольская, Удачная, Сытыканская, Юбилейная. Наиболее крупное месторождение (залежь) – трубка Удачная. Ее балансовые запасы алмазного сырья составляют 23 % от общероссийских. Трубка Удачная была открыта в 1955 г., а ее разработка началась в 1967 г. способом гидромеханизации. С 1971 г. горные работы ведутся в карьере с использованием экскаваторного оборудования и автотранспорта. Разработка месторождения открытым способом была запланирована до глубины 610 м. В настоящее время глубина карьера превысила 640 м.

Динамика дренажных вод при разработке кимберлитовой трубки Удачная (рис. 2.1). Поступление подземных вод в карьер трубки Удачная началось в 1983 г. при положении его дна на отметке +110 абс. м. Величина притока не превышала 5–10 м³/ч, а минерализация составляла 20–40 г/дм³. До 1993 г. средняя величина водопитока изменялась от 40 до 60 м³/ч.

С ростом глубины карьера она постепенно увеличивалась и в настоящее время составляет в среднем 187 м³/ч. Дренажные воды накапливаются на дне карьера в забойном зумпфе, а также в водосборных зумпфах, расположенных на бермах. Затем насосными агрегатами они перекачиваются по водоводам к дневной поверхности. По данным Удачинского ГОКа, прогнозная величина водопитока после перехода на подземный способ разработки месторождения составляет 250–300 м³/ч.

За время проведения горных работ в карьере трубки Удачная (с 1983 по 2013 г.) общий объем откачанных дренажных вод превысил 24 млн м³. В результате при осушении месторождения сформировалась мощная депрессионная воронка размером 8×15 км с величиной понижения гидростатического давления в карьерном поле, равной 4,4 МПа. Длительное осушение месторождения обусловило сработку запасов рассолоносных зон, смену химического состава и рост минерализации дренажных вод. В настоящее время средняя величина суммарного водопитока в карьер превысила 200 м³/час. Химический состав дренажных вод – хлоридный кальциевый – постоянный во времени, что характерно для гидрогеохимического разреза Оленёкского артезианского бассейна.

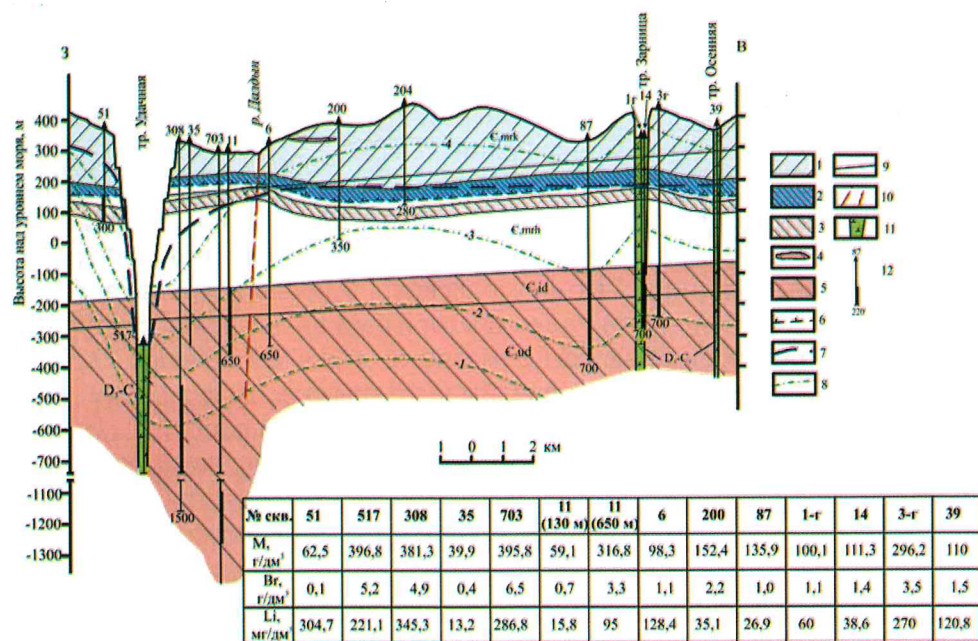


Рис. 2.1. Мерзлотно-гидрогеологический разрез юго-западной части Оленекского артезианского бассейна [22].

1 – пресные подземные воды в твердой фазе; 2 – солоноватые подземные воды в твердой фазе; 3 – подмерзлотный водоносный комплекс соленых вод и слабых рассолов; 4 – линзы крепких рассолов и водоносные зоны кимберлитов; 5 – подмерзлотный водоносный комплекс крепких рассолов и водоносные зоны кимберлитов; 6 – подошва многолетнемерзлых пород; 7 – пьезометрический уровень подземных вод; 8 – изотермы, °C; 9 – границы разновозрастных отложений; 10 – тектонические нарушения; 11 – кимберлитовые трубки; 12 – гидрогеологическая скважина: вверху – номер скважины, внизу – глубина, м. Свиты: mrgk – моркокинская, mrgn – мархинская, id – известняково-доломитовая, ud – удачинская.

Установлено, что источники формирования водопритока следующие: талые снеговые и дождевые воды, а также слабые, крепкие и весьма крепкие рассолы [22]. Все эти воды поступают в карьер в неодинаковых соотношениях. Перемешиваясь, они формируют техногенные растворы другого качества, отличающиеся по минерализации, натрий-хлорному, кальций-магниево-хлоридному коэффициентам и другим показателям. В летний период (с июля по конец августа) объем накапливающихся в карьере талых снеговых и дождевых вод достигает 300–400 тыс. м³. Для их перехвата на бермах (горизонты +70, +220 абс. м) сооружены зумпфы. Поверхностные воды имеют сульфатно-хлоридный магниево-кальциевый состав, формирование которого обусловлено активным выщелачиванием легкорастворимых солей из вмещающих осадочных пород и кимберлитов на пути движения стоков. Минерализация составляет

10–30 г/дм³ при содержании брома 0,2–0,3 г/дм³ [22]. Постепенный рост минерализации свидетельствует о вовлечении в водоотлив сначала крепких, затем и весьма крепких рассолов и уменьшении доли поверхностных вод и слабых рассолов. Это подтверждается и увеличением кальций-магниевого отношения. Общая тенденция изменения натрий-хлорного коэффициента указывает на приближение состава карьерных вод к составу крепких и весьма крепких рассолов. С 1990 г., когда глубина карьера достигла 245 м, минерализация и состав дренажных вод стали стабилизироваться. В настоящее время доля крепких и весьма крепких рассолов в общем водопритоке явно преобладает. Колебание минерализации дренажных вод происходит главным образом из-за примеси поверхностных вод и атмосферных осадков, однако на их химическом составе это не отражается. При дальнейшей отработке месторождения минерализация дренажных вод повысится до 400 г/дм³.

Статистическая обработка результатов химического анализа дренажных вод показала, что среди анионов преобладает хлор (до 99%-экв). Очень мало сульфатов и гидрокарбонатов – не более 2,3–0,9 г/дм³. Катионы представлены четырьмя элементами: Ca²⁺ (40–60%-экв), Mg²⁺ (20–40%-экв), Na⁺ (15–20%-экв) и K⁺ (5–10%-экв). Бром (до 4,8 г/дм³) присутствует во всех пробах, другие микрокомпоненты (Li⁺, Rb⁺, Sr²⁺) имеют значимую концентрацию (см. табл. 1.1). В целом для состава дренажных вод характерна тесная взаимосвязь минерализации практически со всеми макро- и микрокомпонентами, а также высокие корреляционные коэффициенты (0,6–0,8) между катионами и анионами: Cl⁻ и K⁺, Cl⁻ и Mg²⁺, Cl⁻ и Ca²⁺, Br⁻ и Ca²⁺, Na⁺ и K⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺, Li⁺ и Ca²⁺. Коэффициенты корреляции лития, рубидия и стронция с хлором и бромом больше 0,8.

Выявленные ранее закономерности формирования состава подземных вод, дренируемых алмазодобывающим карьером Удачным, позволяют использовать их для предварительной и прогнозной оценки запасов рассолов, а также промышленного содержания в них ценных элементов [22]. На основе данных о водопритоке дренажных вод в карьер трубки Удачная и содержания микрокомпонентов в этих водах рассчитано количество лития и брома, выносимое в горную выработку с рассолами за сутки (табл. 2.5). Для расчетов использованы материалы Удачинского ГОКа АК «АЛРОСА» за период 2006–2013 гг. Этого достаточно, чтобы иметь представление о масштабах ежегодных потерь ценных компонентов с дренажными водами карьера, которые утилизируются посредством обратной закачки в мерзлые породы.

Расчеты показывают, что при средних концентрациях (в мг/дм³) лития – 148, брома – 3000 в дренажных водах и реальном водопритоке в карьер Удачный с дренажными рассолами выносятся в среднем в год до 250 т лития, около 5000 т брома, а при прогнозируемом увеличении водопритоков до 300 м³/ч (7200 м³/сут) среднее значение этих величин будет превышено в 1,5–2,0 раза. И это расчеты по средним содержаниям

компонентов. Более того, их максимальные концентрации в дренажных водах уже сейчас обеспечивают вынос ежегодно более 400 т лития, более 7500 т брома [22, 24].

Если подсчитать потери редких компонентов с начала откачки, то при общем объеме откачанных вод 22850 тыс. м³ за период 1985–2012 гг. самые минимальные количества (из расчета по их минимальным концентрациям в дренажных водах) составляют: лития — более 115 тыс. т, брома — 5 млн т, а в реальности, по-видимому, гораздо больше.

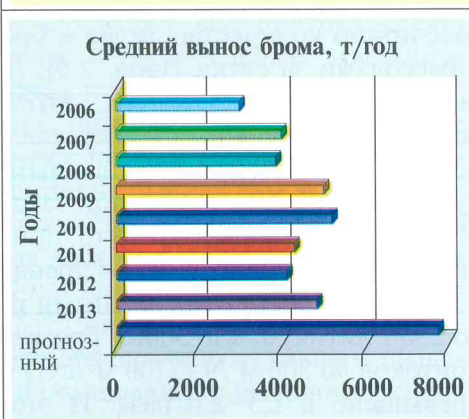
Таким образом, эксплуатационные запасы дренажных промышленных вод карьера кимберлитовой трубки Удачная являются приемлемой базой для организации попутной добычи и комплексной переработки гидроминерального сырья, промышленного производства лития, брома и других ценных компонентов с низкой себестоимостью [21, 22, 24, 26].

Таблица 2.5

Вынос лития и брома с дренажными рассолами в карьер трубки Удачная

Водоприток (м ³ /сут.)	Вынос лития (кг/сут)		
	Мин.	Сред.	Макс.
2780 (2006 г.)	39	411	834
3720 (2007 г.)	52	547	1116
3600 (2008 г.)	50,4	540	1080
4660 (2009 г.)	65	690	1400
4824 (2010 г.)	67,5	714	1447
4015 (2011 г.)	56,1	593	1202
3828 (2012 г.)	53,6	567	1148
4507 (2013 г.)	63,1	667	1352
7200 (прогнозный)	100,8	1080	2160

Водоприток (м ³ /сут.)	Вынос брома (кг/сут)		
	Мин.	Сред.	Макс.
2780 (2006 г.)	1668	8340	14456
3720 (2007 г.)	2232	11160	19344
3600 (2008 г.)	2160	10800	18720
4660 (2009 г.)	2796	13980	24232
4824 (2010 г.)	2894	14472	25085
4015 (2011 г.)	2405	12024	20842
3828 (2012 г.)	2297	11484	19906
4507 (2013 г.)	2704	13521	23436
7200 (прогнозный)	4320	21600	37440



Региональные оценки геологических и извлекаемых запасов солей и ценных компонентов в уникальных рассолах Западной Якутии доказывают чрезвычайно высокую перспективность сырьевой базы для использования гидроминерального сырья («жидкой поликомпонентной руды») как альтернативного по отношению к твердым месторождениям полезных ископаемых. Главный геолого-экономический аргумент для активного освоения «жидкой руды» на литий этого месторождения — «облегченная» структура себестоимости 1 т литиевого продукта, поскольку затраты на добычу рассола здесь относятся на основное полезное ископаемое — кимберлиты (руда, содержащая алмазы).

2.4. Изученность и прогнозные эксплуатационные запасы месторождений промышленных рассолов гидроминеральной провинции Сибирской платформы

Рассматривая изученность Сибирской платформы на гидроминеральное сырье, крайне важно отметить, что практически вся геолого-геофизическая и гидрогеологическая информация, которая положена в основу оценки того или иного участка, получена попутно, в процессе поисково-разведочного бурения на нефть и газ или при добыче твердых полезных ископаемых (кимберлитов). Одновременно с выявлением и оценкой впервые открытых месторождений нефти и газа накапливалась ценнейшая гидрогеологическая, гидрогеохимическая информация, которая периодически обобщалась, как правило, в виде научно-производственных отчетов по оценке прогнозных эксплуатационных запасов рассолов.

На основе анализа гидрогеологических условий авторы настоящей работы приходят к выводу, что залежи **глубокозалегающих промышленных рассолов двух гидрогеологических формаций АЛБ — терригенной и галогенной — характеризуются принципиально отличными гидродинамическими условиями, разным уровнем концентраций ценных компонентов и продуктивностью** (удельными дебитами). В связи с этим выделение и оконтуривание эксплуатационных участков как по гидрогеологическим, так и по геолого-экономическим показателям и объединение ряда участков в одно месторождение на основе идентичности гидрогеологических условий для АЛБ более корректно выполнить отдельно для каждой из этих формаций [20, 150].

На сегодня южные районы Иркутской области наиболее изучены на глубокие промышленные поликомпонентные рассолы. По имеющимся гидрогеологическим материалам в пределах АЛБ (рис. 2.2, табл. 2.6) выделены несколько месторождений (водозаборных участков). В *терригенной гидрогеологической формации* это 1) **Иркутское месторождение промышленных рассолов в парфеновском горизонте нижнемотской подсвиты**, 2) **Парфёновский участок** и 3) **группа участков в районе Братского ГКМ**. К этой же формации отнесены попутные

промышленные рассолы месторождений нефти и газа Непско-Ботуобинской антеклизы.

В галогенной гидрогеологической формации в контурах одноименной впадины выделено **Верхнеленское** [49] (или **Ангари-Ленское**) **месторождение глубокозалегающих промышленных рассолов**. В его пределах оцененные перспективные участки сгруппированы в две зоны: *северная* — зона БАМ (Ковыктинский, Южно-Усть-Кутский, Омолойский, Илимский, Марковский участки) и *южная* — Илгинская зона, включающая как перспективные участки, расположенные в контурах Илгинской впадины (Знаменский, Балыхтинский, Верхоленинский, Коркинский, Тутурский, Рудовский), так и сопредельные участки на юге Иркутского амфитеатра [150] (Космический, Тыретский, Шелонинский, Балаганкинский, Карахунский).

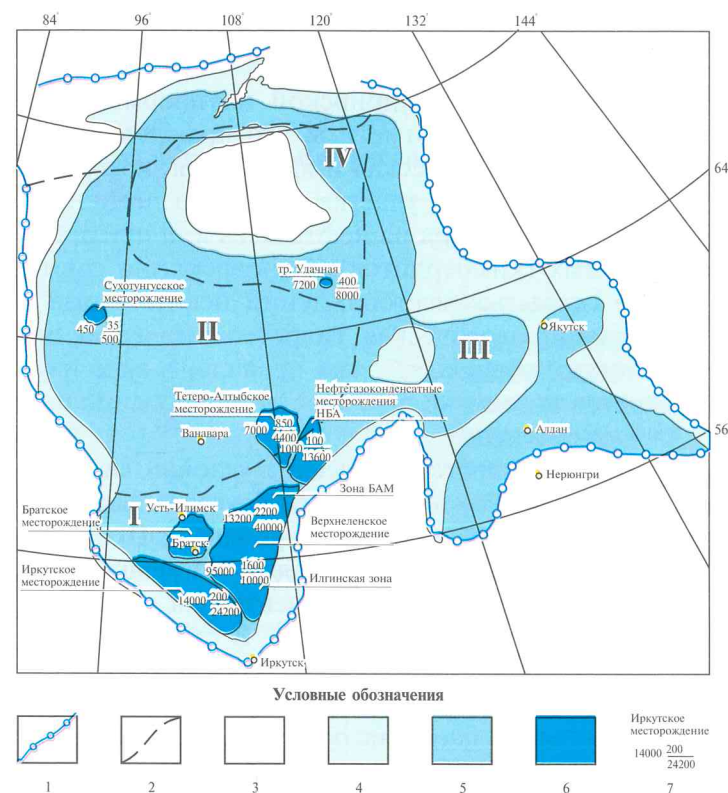


Рис. 2.2. Месторождения глубокозалегающих промышленных рассолов Лено-Тунгусской гидроминеральной провинции Сибирской платформы ([51, 20, 24, 25] с дополнениями).

1 — границы гидрогеологических провинций; 2 — границы артезианских бассейнов (I — АЛБ, II — ТБ, III — ЯБ, IV — ОБ); 3–5 — зоны подземных вод с концентрацией лития, в мг/дм³: 3 — менее 5, 4 — 5–10, 5 — более 10; 6 — месторождение промышленных рассолов; 7 — МПР: сверху — название месторождения, снизу — эксплуатационные запасы, м³/сут, дробь: в числителе — запасы лития, т/год, в знаменателе — запасы брома, т/год.

Подчеркнем, что требуется проведение специальных геологоразведочных работ и оценка эксплуатационных запасов рассолов и ценных извлекаемых компонентов по промышленным категориям изученности. Степень изученности перспективных водозаборных участков различна. По геолого-экономическому районированию выделенные зоны (участки) в различной степени тяготеют к основным промышленным центрам Иркутской области [49]. В числе первоочередных объектов геологоразведочных работ с целью подготовки эксплуатационных (извлекаемых) запасов рассолов и полезных компонентов по промышленным категориям C_2 , C_1+C_2 , В выделим Иркутское месторождение промышленных литий-бромсодержащих рассолов, крупные площади Илгинской зоны, в первую очередь Знаменский, Балаганкинский участки (рис. 2.2), и зоны БАМ (Омолыйский и Ковыктинский участок). В пределах ТБ оценен Сухотунгусский участок, в пределах ОБ — Далдыно-Мархинское месторождение (водозаборный участок) трубки Удачная.

В целом Сибирская платформа рассматривается как крупная геологическая структура с предварительно оцененными ресурсами и прогнозными эксплуатационными запасами гидроминерального сырья, содержащего комплекс полезных компонентов: литий, бром, магний и др., которые являются надежной сырьевой базой для их промышленной переработки. Обоснована высокая продуктивность залежей на участках с высокоразвитой инфраструктурой (Иркутская область, Западная Якутия), вблизи от транспортных магистралей и строящихся магистральных газопроводов, разрабатываемых месторождений алмазов. В таблице 2.6. приведены запасы рассолов и полезных компонентов по перспективным участкам Верхнеленского месторождения юга Сибирской платформы по данным [20, 24, 25, 49, 51].

Оцененные, хотя и не утвержденные в ГКЗ, запасы гидроминерального сырья (табл. 2.6, 2.7) обеспечат получение высоковольтостребованных на мировом рынке продуктов, производство которых отсутствует в настоящее время в России. Это, прежде всего, литиевые продукты (хлорид, карбонат, гидроксид лития), оксид магния, бромные продукты (жидкий бром, бромиды лития и кальция), промышленное получение которых будет рассмотрено в главах 4, 5, а также антипирены, броморганические экстрагенты, борная кислота, которые могут быть получены в перспективе.

Запасы рассолов только четырех участков Верхнеленского месторождения юга Сибирской платформы (с дебитами рассолов выше 1000 м³/сут) обеспечат годовое производство около 5 тыс. т карбоната лития, 29 тыс. т брома (марки А и Б) и около одной тысячи тонн борной кислоты [20, 24, 87]. Оценка эксплуатационных запасов рассолов и извлекаемого компонента — лития по результатам стадии предварительной разведки выполнена на Знаменском участке промышленных рассолов. На площади лицензионного участка (при проектной системе водозабора из девяти скважин) ресурсы рассолов оцениваются в 11

тыс. м³/сут (4 млн м³/год) по категории P₁+C₂ [86]; на расчетный срок эксплуатации месторождения (25 лет) — около 100 млн м³. При этом прогнозные эксплуатационные запасы Li (при содержании его 480 г/м³) составляют 1953 т/год или в пересчете на карбонат лития — 10300 т/год, что примерно соответствует производительности завода на озере Сильвер-Пик, США [20].

Таблица 2.6

Структура прогнозных эксплуатационных запасов глубокозалегающих промышленных рассолов и полезных компонентов (Br, Li) по основным месторождениям гидроминеральной провинции Сибирской платформы (экспертная оценка)

Перспективные участки, зоны, месторождения	Эксплуатационные запасы рассолов, м³/сут	Запасы полезных ископаемых	
		Компоненты	
		Li, т/год	Br, тыс. т/год
Иркутская область			
Терригенная гидрогеологическая формация			
Братско-Иркутская зона, АЛБ	16 000	250	28,0
Нефтяные месторождения НБА, ТБ	1 000	100	13,6
Галогенно-карбонатная формация (АЛБ, Верхнеленское (Ангари-Ленское) месторождение)			
Илгинская впадина	9 500	1 600	40,0
Зона БАМ (КГКМ, Омолон, Марково, Илим)	13 200	2 200	40,0
Всего по месторождению	22 700	3 800	80,0
Терригенно-карбонатная формация (ТБ, Тетеро-Алтыбское месторождение)			
Западный склон НБА	7 000	850	4,4
Красноярский край			
Сухотунгусское месторождение (ТБ)			
Карбонатная формация (костинская свита)	450	35	0,5
Западная Якутия			
Далдыно-Мархинское месторождение (ОБ)			
Кимберлитовая трубка Удачная	7 200	400	8,0
Всего:	47 350	5 435	134,5

Таблица 2.7

Прогнозные эксплуатационные запасы рассолов и полезных компонентов перспективных участков Верхнеленского (Ангари-Ленского) месторождения ([20, 51] с дополнением)

Запасы		Участок				Суммарные запасы	
		Знаменский	Омолонский	Балаганкинский	Верхонский		
Эксплуатационные запасы рассолов, м³/сут		2406	3000	1070	1000	7476	
Запасы ценных компонентов, т/год	Li	$\frac{420}{480^*}$	$\frac{505}{460}$	$\frac{98}{250}$	$\frac{102}{280}$	1124	25600
	Mg	$\frac{24589}{28000}$	$\frac{46198}{42190}$	$\frac{5936}{15200}$	$\frac{3551}{9728}$	80274	2007000
	Br	$\frac{9326}{10620}$	$\frac{13797}{12600}$	$\frac{3691}{9450}$	$\frac{2372}{6500}$	29186	730000
	B	$\frac{81}{92,4}$	$\frac{9}{8}$	$\frac{43}{110}$	$\frac{85}{234}$	218	5000

Примечание. * — в знаменателе дробей приведено среднее содержание компонентов в рассолах, принятое в расчет (мг/дм³); числа жирного начертания — запасы на расчетный срок эксплуатации, равный 25 годам.

Подсчитанные эксплуатационные запасы по некоторым из изученных и оцененных площадей (Знаменская, Омолонская, Верхонская и т.д.) с учетом высоких концентраций полезных компонентов (лития, стронция, брома, магния, калия) позволяют рассматривать их в качестве первоочередных объектов возможного промышленного использования.

2.5. Бурение и добыча концентрированных рассолов глубокими скважинами с утилизацией рассолов в поглощающие горизонты после извлечения промышленно ценных компонентов

Перспективы освоения месторождений глубокозалегающих рассолов корректно обсуждать в том случае, когда наряду с оценкой эксплуатационных запасов рассолов и ценных компонентов будет разработана и апробирована технология глубокого гидрогеологического бурения, в том числе первичного вскрытия и испытания аномальных зон с АК-АВПД-параметрами, технические решения по организации бесперебойной добычи рассолов, а также захоронения отработанных стоков в поглощающие горизонты в цикле эксплуатации залежи [20, 88–91].

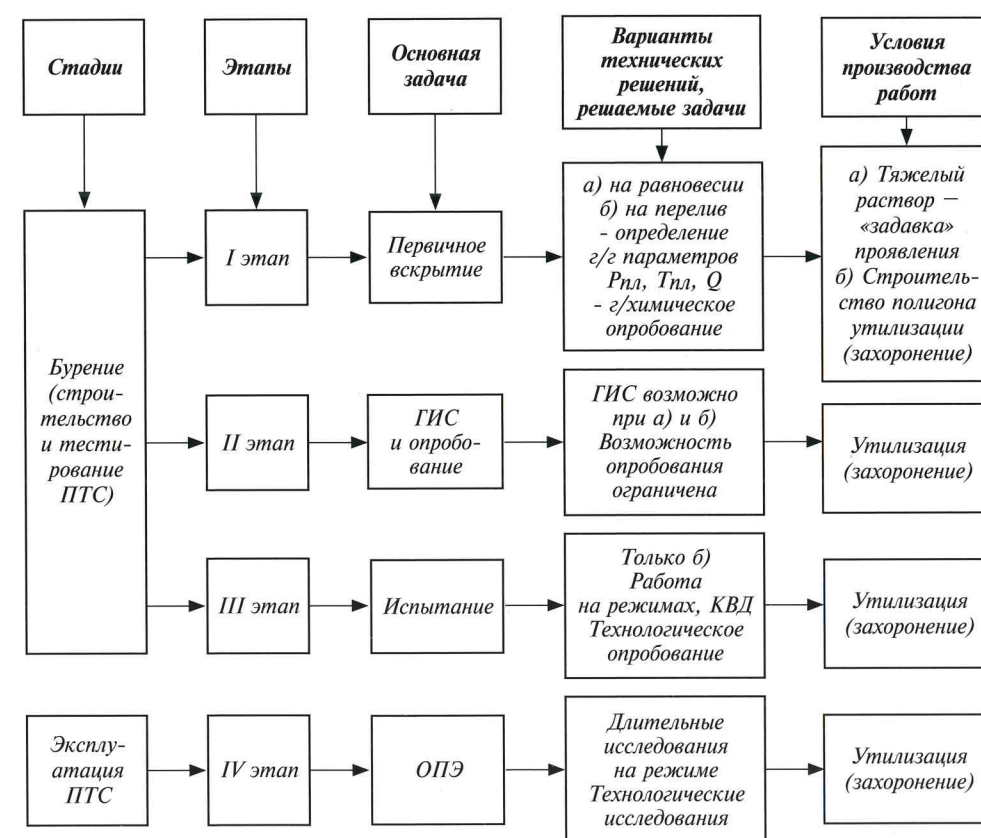
Отсутствие стандартных, теоретически обоснованных и отработанных в промышленном масштабе технологий гидрогеологического бурения высокодебитной, аномальной по барическим параметрам (АВПД) и минерализации насыщающих флюидов продуктивной зоны многие годы являлось одним из основных сдерживающих факторов в освоении уникальных глубокозалегающих рассолов. В связи с этим исследование процессов и факторов, прямо или опосредованно влияющих на природно-техническую систему, — действительно краеугольный камень освоения этого типа сырья [20, 88, 89, 91]. К таковым мы относим гидравлику потока флюида в призабойной зоне продуктивного пласта (ПЗП), транспортировку предельно насыщенных рассолов по лифтовым трубам в условиях, близких к фазовому переходу солей, апробацию на реальных объектах комплекса технических решений, которые обеспечили бы надежную бесперебойную добычу «жидкой руды» из предельно насыщенной хлоридной кальциево-магниево-магнито-магнетитовой системы. Добыча рассолов является конечным, итоговым циклом для освоения залежей, поэтому решение ключевой задачи работоспособности природно-технической системы и добываемости «жидкой руды» позволит реализовать переработку гидроминерального сырья, самого богатого в России по концентрациям брома и лития [20, 88, 91, 92].

Для обоснования промышленного освоения концентрированных поликомпонентных рассолов Сибирской платформы наиболее важными представляются исследования термобарических условий выпадения солей из предельно насыщенных рассолов и выработка мер борьбы с этим явлением при бурении, опробовании и эксплуатации гидрогеологических скважин [20]. Рассматриваемые рассолы подвержены явлению кристаллизации солей и образования соляных пробок при опробовании скважин (Тыретской 6, Балыхтинской 5, Шелонинской 1-Б) вследствие аномально высокой минерализации, что было выявлено уже в 60-е годы. Это значительно затрудняет исследование скважин. Необходимо также физико-химическое изучение этого явления, постановка экспериментальных работ по разработке мер борьбы с кристаллизацией солей непосредственно в процессе бурения и испытания глубоких скважин. К числу причин, вызвавших получение низких параметров пласта, следует отнести неполноту его вскрытия по таким скважинам, как Тулунская и Нижнеудинская, что объясняется выпадением солей в стволе скважины при откачке рассола. Образование соляных пробок вызвано «высаливанием» — выпадением солей в призабойной зоне при вскрытии горизонта пластового рассола хлоридного кальциево-магниевого типа на соляном буровом растворе.

Для того чтобы корректно сформулировать основные задачи теоретических исследований природно-технической системы, обозначим прикладные задачи, которые пришлось решать при проектировании, бурении и освоении, т.е. испытании и длительной опытной эксплуатации аномальной по своим характеристикам продуктивной рассолонос-

ной зоны на Знаменском проявлении глубокозалегающих промышленных рассолов, АЛБ. Алгоритм процесса первичного вскрытия, исследования и освоения глубокой гидрогеологической скважины аномальной по своим характеристикам (АК-АВПД-АМ) продуктивной зоны по выделяемым блокам (рис 2.3) увязывает в единую логическую цепочку технические и технологические решения. Опираясь на уже проверенные, апробированные способы и конструктивные решения, мы по мере необходимости экспериментально дорабатываем их на практике [88, 91].

Основные проблемные блоки, которые необходимо учитывать при проектировании и строительстве глубокой гидрогеологической скважины, представлены на рис 2.3. Основная цель — безопасное, безаварийное вскрытие аномальной (АК-АВПД) зоны глубокой гидрогеологической скважины и ее последующее освоение как природно-технической системы в плановом порядке.



ГИС — геофизическое исследование скважин КВД — кривая восстановления давления
ОПЭ — опытно-промышленная эксплуатация ПТС — природно-техническая система

Рис. 2.3. Этапы бурения и освоения глубокой гидрогеологической скважины на концентрированные промышленные рассолы как стадии формирования природной технической системы [20, 91].

Из анализа схемы (рис. 2.3) следуют важные выводы:

- Рассолы после извлечения полезных компонентов (брома и лития) должны быть обязательно утилизированы.
- Утилизация должна быть предусмотрена на всех этапах гидрогеологического бурения в процессе ГРП с опережающей подготовкой и геологических объектов, и технических решений по поглощающему горизонту.
- Обратная закачка в зону поглощения получаемых из гидрогеологической скважины объемов рассола на каждом этапе исследований решает свой набор задач.

Утилизация рассолов в глубокие поглощающие горизонты безальтернативна как способ, а сами рассолы совместимы как геохимическая система. Специфика переработки глубокого гидроминерального сырья на бром и литий в том, что при получении относительно небольших количеств этих компонентов (3000 т и 80 т в год соответственно) перерабатывается значительный объем рассолов, в нашем случае около 400 000 м³. Затраты на добычу и утилизацию таких количеств рассолов составляют, как правило, значительную часть себестоимости единицы продукции. В связи с этим переработка рассолов должна быть максимально комплексной в сочетании с использованием общих стадий технологических операций [18, 39–43, 45, 46]. Другой важный практический аспект – вскрытие аномальной по фильтрационным и барическим параметрам зоны предполагает высокую потенциальную опасность. Она связана с возможностью неконтролируемого аварийного выброса рассола-рапы дебитом до 10 000 м³/сут в процессе бурения, а также сбросами загрязняющих веществ на рельеф на всех стадиях и технологических циклах [20, 24, 92, 93].

Площадки поисково-разведочного и кустового бурения, установки по переработке сырья, вспомогательные объекты месторождения промышленных рассолов (МПР), например Знаменского, рассматриваются как объекты повышенной опасности и источники комплексного, концентрированного воздействия на окружающую среду, способного вызвать чрезвычайную ситуацию. Существование «рапоносных зон», встреченных в карбонатных породах ангарской, бельской и верхнеусольской свит, является одной из основных проблем при поисках и разведке месторождений углеводородов на юге Сибирской платформы. «Рапоносными зонами», или «рапопроявляющими горизонтами», в производстве, на буровых называют интервалы геологического разреза с характеристиками АК-АВПД-АМ. Необходимость перекрытия «рапопроявляющих горизонтов» приводит к потерям диаметра бурового ствола, причем даже использование «тяжелой» конструкции скважин и «сверхтяжелого» бурового раствора не дает гарантии успешного безаварийного вскрытия подсолевых нефтегазоносных отложений.

В практике глубокого бурения по фонтанирующим АВПД-объектам в Восточной Сибири апробировано два принципиально разных подхо-

да [88, 91]. Первый – управляемое вскрытие за счет противодействия, создаваемого сверхтяжелым (с удельным весом до 2,5 кг/м³) буровым раствором. Для реализации этого подхода в проектных решениях предусматривают спуск дополнительной обсадной колонны для перекрытия аномального по дебиту и давлению продуктивного объекта. Такая конструкция скважины называется «тяжелой». Несомненным плюсом этой технологии является ее традиционность, понятность инженерному персоналу и буровой бригаде. Минусами следует считать большую затратность за счет стоимости дополнительной колонны, большую массу реагентов для тяжелого раствора, возрастающие транспортные расходы и потери времени на все дополнительные операции. Совершенно ясно, что такой подход позволяет «задавить» продуктивный пласт и бурить дальше. Это классическая версия технологии глубокого бурения на нефть и газ, когда целевые углеводородные горизонты расположены ниже по разрезу.

Если же рассолопроявляющий пласт, горизонт, продуктивная зона являются целевым объектом ГРП, то традиционный подход неприемлем. «Задавка» и последующая изоляция продуктивного пласта означают, по сути, его потерю для гидрогеологии и утрату всей гидрогеологической информации об этом пласте. Другим серьезным недостатком традиционного способа является его узкая целевая применимость, то есть когда на первом месте при вскрытии АВПД-объектов стоит задача обеспечения безопасности буровых работ, а качество вскрытия нижезалегающего пласта с углеводородным насыщением – задача второстепенная.

В качестве альтернативного решения разработана особая конструкция скважины и сопряженных технических решений, позволяющих вскрывать продуктивную зону АК-АВПД на переливе [20, 88, 89, 93]. Перелив, даже с аномальным дебитом в несколько тысяч кубических метров в сутки, должен быть управляемым, т.е. безопасным для персонала, и не создавать угрозы для окружающей среды. Принципиально другим вариантом является бурение зоны АВПД как целевого объекта, например при проведении ГРП на промышленные рассолы. Основная задача при этом подходе – не только вскрыть глубокой гидрогеологической скважиной высокодебитную продуктивную зону АВПД, но и выполнить полный проектный комплекс гидрогеологических исследований для определения гидрогеологических параметров и подсчета извлекаемых запасов промышленных вод (металлоносных, бромоносных рассолов) и содержащихся в них ценных компонентов – лития, рубидия, брома, йода, стронция, магния.

В случае проведения специальных гидрогеологических исследований на продуктивность, определение гидродинамических параметров продуктивного рассолоносного пласта с АВПД с использованием известного, традиционного подхода вскрытия через создание противодействия невозможно, так как основная задача, решаемая этим классическим способом, – предупреждение работы скважины переливом

рассолов методом создания расчетной репрессии на продуктивный пласт. Задача гидродинамических исследований АВПД-объекта — получение качественной информации о продуктивности пласта. Решается эта задача через исследование его на нескольких разных депрессиях, значимо отличающихся друг от друга. Как и при исследованиях коллектора с углеводородным насыщением, создание депрессий в этом случае производится методом штуцирования, т.е. регулирования дебита изливающегося, фонтанирующего потока флюида — газа, нефти, рассола. Таким образом, техническое решение должно обеспечить безопасное вскрытие бурением на переливе и последующее управляемое испытание высоконапорных пластов, насыщенных крепкими рассолами, а также реализовать полный комплекс специальных гидрогеологических исследований АВПД-объекта любой длительности — экспресс-выпуски, измеряемые часами, или длительную опытно-промышленную эксплуатацию (добычу) на несколько месяцев или лет. Это возможно только при работе скважины (АК-АВПД объекта) на перелив, т.е. с управляемым переливом при надежном решении параллельной утилизации получаемых на поверхность объемов пластового флюида. Для нефти и газа в таких случаях производится сжигание получаемых объемов в специально оборудованных амбарах на факеле.

Работа над этой идеей, технологией гидрогеологического бурения на переливе с параллельным захоронением рассолов, и над техническими решениями (конструкцией), которые бы обеспечили работоспособность этой технологии, привела к последовательной серии новых приоритетных технических решений, разработанных для природно-технической системы этапов вскрытия — испытания — эксплуатации аномальной по геохимии, дебитам и давлениям продуктивной зоны. Базовым из представляемых технических решений является «Способ вскрытия продуктивного пласта» [94]. Идея реализована в двух вариантах (рис. 2.4), общим для которых является опережающее формирование поглощающей зоны при бурении первого поглощающего пласта-коллектора ниже толщи регионального водоупора.

В первом варианте, перед тем как проходить продуктивную зону с АК-АВПД, бурится нагнетательная скважина. В ней формируется зона поглощения, обвязываются устья нагнетательной и продуктивной гидрогеологических скважин. Вскрытие высокодебитного пласта с АК-АВПД производится на перелив с одновременной закачкой в поглощающую зону. Во втором варианте это решение совмещено в единой конструкции разведочной гидрогеологической скважины. Решения обеспечивают захоронение поступающего из продуктивного интервала промышленного рассола на любом этапе ГРП (вскрытие, опробование, испытание, ОПЭ).

Важнейший этап исследований — научное обоснование, разработка технических решений и практическое подтверждение их работоспособности для исследуемой природно-технической системы, позволяющие

обеспечить стабильную работу продуктивной скважины в заданном диапазоне ограничений, в режиме одной, жидкой, фазы. Для предотвращения негативных процессов в скважине при транспортировке рассола необходимо подобрать такие условия работы продуктивной зоны и транспортной системы, при которых равновесие системы либо не нарушается, либо находится в допустимом интервале колебаний, не приводящих к сбросу солей на том или ином барьере.

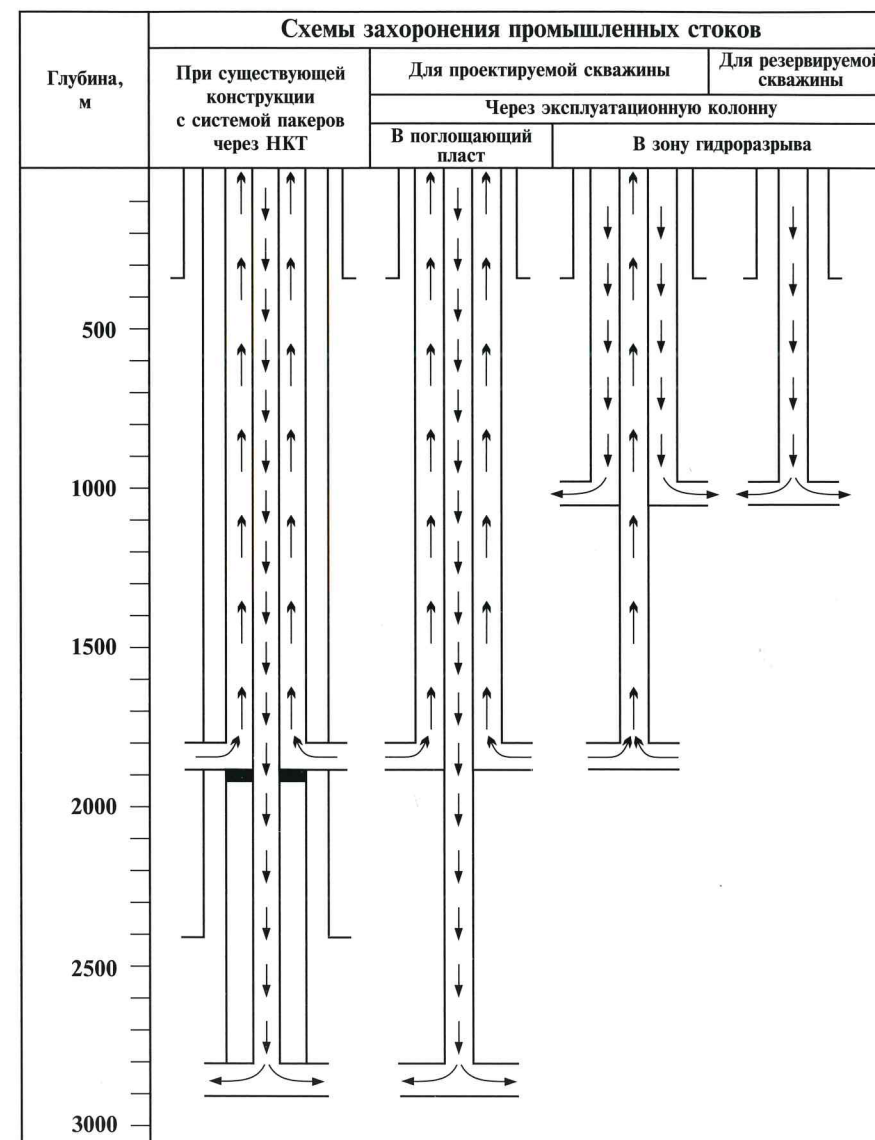


Рис. 2.4. Схема вариантов утилизации отработанных рассолов, предложенная (1989 г.) и реализованная (1997 г.) на Знаменском участке [20, 96, 97].

С момента вскрытия долотом продуктивного АВПД-пласта скважина начинает фонтанировать за счет разницы давлений «забой—устье». Поднимаясь по лифтовым трубам на поверхность, поток рассола проходит через два природно-технических барьера, на которых меняются свойства системы, ее фазовое состояние. Это температурный и барический барьеры, природа которых аналогична известным геохимическим барьерам [11]. На температурном барьере формируется твердая фаза — кристаллы солей, и поток далее становится двухфазным — жидкая и твердая фазы. На барическом барьере идет дегазация водорастворенного газа, система также становится двухфазной — жидкость и газ. Пузырьки газа выступают центрами кристаллизации солей, и далее по потоку система превращается в трехфазную. **Зарождение и формирование кристаллов солей — основная техническая проблема, обусловленная природой выявленных барьеров.** Экспериментами доказано, что температурный барьер является главным для исследуемой природно-технической системы, определяющим процесс кристаллизации солей в скважине. Барический барьер вторичен и усиливает эффект «лавинообразной» кристаллизации. Отсюда основное решение — разработка системы мероприятий по борьбе с температурным барьером.

По особенностям локализации в транспортной системе выделяемые барьеры подвижны, т.е. условная точка привязки барьера по глубине начала кристаллизации меняется при изменениях существующих РVT-условий — давления по стволу, объема флюида и температуры колонны на каждом режиме. В пределах ствола скважины, в трубах происходящие природно-технические процессы обратимы. Если же выпадение солей сместится вниз, в призабойную зону пласта (ПЗП) и ниже непосредственно в пласт, то процесс кольматации ПЗП принимает необратимый характер. При этом способы борьбы с барическим барьером (т.е. комплекс мероприятий или ограничений) обоснованы экспериментально. Установлены ограничения при недопущении смещения барического барьера вниз по стволу скважины до продуктивного интервала, т.е. в призабойную зону пласта, сохраняется возможность доступа через рабочее пространство скважины в проблемную зону.

Учет «барического» ограничения также обеспечит однофазность потока рассола. На практике необходимо поддерживать рабочее давление в стволе скважины, точнее в трубном пространстве, выше некоторой критической величины. При этом важно обеспечить работу скважины через трубы одинакового внутреннего поперечного сечения, без расширений, чтобы изменение (падение) скорости потока не привело к падению температуры и не сформировало зону искусственной кристаллизации. Крайне важно то, что технические

решения, разработанные для борьбы с фазовыми переходами в процессе транспортировки предельно насыщенного рассола, т.е. для перевода системы в устойчивое, близкое к равновесному, состояние, независимы друг от друга.

Для того чтобы уменьшить или совершенно избежать риска эксплуатации изучаемой природно-технической транспортной системы продуктивная зона — скважина — устье, обусловленного температурным барьером, обеспечен постоянный прогрев эксплуатационной (лифтовой) колонны посредством системы «термос» — тепловая завеса и разработана конструкция для ее осуществления (рис. 2.5) [94–97].

Другое решение проверено и активно использовалось на практике. Это периодическая подача горячей (70–80 °С) пресной технической воды в колонну лифтовых труб через затрубное пространство, что снижает пересыщенность системы (минерализацию), меняя или смещая по существу точку фазового перехода вверх по стволу лифтовых труб в скважине. При этом температура системы растет или, по крайней мере, не падает [93]. Предлагаемое техническое решение дает возможность управления свойствами нестабильной природно-технической системы, содержащей в своем составе флюиды, склонные к фазовым переходам. Именно к таким флюидам относятся высококонцентрированные, предельно насыщенные рассолы с концентрацией солей выше 320–450 г/дм³ (чаще 500–630 г/дм³).

В процессе вскрытия рассолоносного пласта по рабочему пространству буровых труб в эксплуатационной колонне за четверо суток получено самоизливом около 6000 м³ с одновременной постоянной обратной закачкой горячего рассола буровыми насосами на выбранном оптимальном режиме (5–50 м³/час). Позже во время опытно-промышленной эксплуатации скважины 3А в течение шести месяцев на разных режимах самоизливом получено около 20000 м³ с параллельной постоянной закачкой в межколонное пространство горячего рассола, подаваемого буровыми насосами на выбранном оптимальном режиме. Тем самым обеспечена бесперебойная работа добывающей (продуктивной) скважины.

На Знаменском участке Ангара-Ленского месторождения промышленных рассолов (Иркутская область) в проблемном интервале разреза 0–800 м, характеризующемся значениями пластовых температур ниже температуры кристаллизации, работа продуктивного пласта с $T > 25^{\circ}\text{C}$ была обеспечена на основе эффекта тепловой завесы с использованием системы изоляции эксплуатационной колонны (через затрубное — межколонное пространство) от горных пород в низкотемпературном (ниже 25 °С) интервале геологического разреза осадочного чехла.

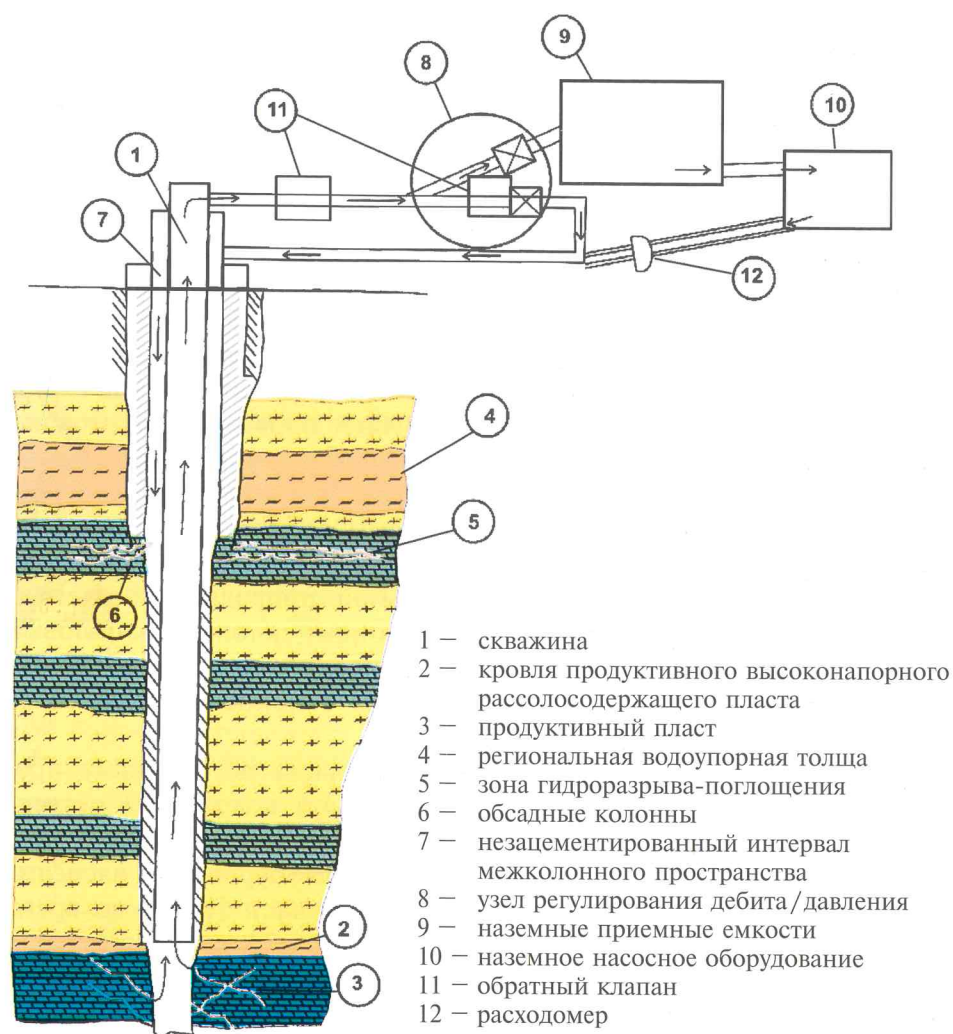


Рис. 2.5. Принципиальная схема безопасного вскрытия высоконапорных пластов, насыщенных крепкими рассолами, и последующей добычи. Проточный цикл теплоносителя [94, 95].

Таким образом, для защиты скважинного оборудования от образования твердых осадков, препятствующих выходу добываемого природного сырья (рассола) из скважины, предложен комплексный подход, включающий добычу высококонцентрированных промышленных рассолов; конструкцию, обеспечивающую безопасность вскрытия пластов с АК-АВПД и их промышленную эксплуатацию и борьбу с выпадением солей в глубокой скважине. Стабильность теплового режима эксплуа-

тационной и лифтовой колонн обеспечивается термостатированием. В конструкции скважины предусмотрена возможность прокачки горячего отработанного рассола-теплоносителя по межколонному пространству за эксплуатационной колонной в поглощающий пласт. «Прокачка» спроектирована и защищена патентами по двум вариантам — проточный и в замкнутом цикле (рис. 2.6), на обратном теплоносителе [94, 95]. Разработанные способы и конструктивные решения для природно-технической системы АК-АВПД — залежь — скважина приоритетны и объединяют в единый производственно-технологический цикл следующие аспекты:

1. Обоснование принципиально новой идеологии вскрытия зоны АК-АВПД-АМ через управляемое бурение на переливе с параллельной закачкой (захоронением) в зону поглощения объемов рассола, поступающих из скважины (или с переработки) [20, 88, 89, 91, 93]. Проектирование и строительство полигона захоронения — закачивающие гидрогеологические скважины — опережают работы по основной скважине, с тем чтобы обеспечить процесс захоронения поступающего из продуктивного интервала рассола на любом этапе ГРП (вскрытие, опробование, углубление, испытание, ОПЭ) [88, 91, 92].
2. Создание принципиально новой конструкции глубокой гидрогеологической скважины, обеспечивающей снижение уровня потенциальной опасности при вскрытии высокодебитного пласта с АВПД [88, 92, 93].
3. Обеспечение теплового режима работы скважины через параллельную закачку прогретого рассола (на устье и до глубины поглощающей зоны, интервал 0–700 м) в зону захоронения по проточному циклу как способ борьбы с выпадением солей (в результате снижения температуры рассола и кристаллизации рабочего пространства скважины) [94, 97].
4. Обеспечение теплового режима работы скважины в процессе длительных циклов испытания, в совмещенных циклах испытание-переработка рассолов на ОПУ, или ОПЭ-ОПУ. Предложенная конструкция позволяет реализовать замкнутый цикл работы теплоносителя с одновременным регулированием температурного режима [89, 91, 97].
5. Обеспечение захоронения значительных объемов переработанного сырья или промышленных стоков в единой конструкции с добывающей скважиной без дополнительного бурения закачивающей скважины [89, 91, 96, 97].
6. Конструкцию обвязки устья скважины в производстве бурения, позволяющую одновременно с общепринятой схемой обеспечить возможность трех версий прокачки рассола по батарее задвижек от эксплуатационно-гидрогеологической скважины в межколонное пространство, через которое идет захоронение со снятием давления в расчетном объеме или без него [89, 93].

7. Обеспечение возможности прямой работы продуктивного высокодебитного пласта с АВПД в аварийной ситуации через устьевую обвязку в поглощающий пласт [94].

Таким образом, разработана и получила промышленное применение новая прогрессивная технология бурения, исследования и последующего освоения гидрогеологических скважин с АК-АВПД объектами, позволяющая вести углубление высокодебитного пласта с параллельной закачкой поступающих на поверхность объемов флюида. Непрерывность работы фонтанирующего горизонта на перелив повышает безопасность буровых работ и обеспечивает сохранность окружающей природной среды.



Рис. 2.6. Схема замкнутого цикла на оборотном теплоносителе [97].

ГЛАВА 3. ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ РАССОЛОВ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Накопление брома и лития в крепких и предельно насыщенных рассолах (см. гл. 1) позволяет говорить о них как о возобновляемом сырьевом источнике, имеющем перспективу долгосрочного промышленного использования. Но если бром традиционно получают из гидроминерального сырья (морской воды, рапы, озерных вод, подземных рассолов), то промышленное использование рассолов для производства литиевых продуктов началось только во второй половине прошлого столетия. Для получения литиевых продуктов перерабатываются рассолы хлоридного натриевого типа (США, Чили, Аргентина) с использованием галургической технологии [44]. К рассолам Сибирской платформы, в которых основным компонентом является хлорид кальция, галургическая технология не применима, так как они не концентрируются по литию [42, 43]. Это объясняется образованием устойчивых ассоциатов CaCl_2 и MgCl_2 с водой, которые при испарении рассола в естественных условиях образуют кристаллогидраты состава: $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [39]. Более глубокое 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.

По аналогии с рассолами хлоридного натриевого типа рассолы с содержанием хлорида кальция до 75%-экв и хлорида магния до 14%-экв отнесены к рассолам хлоридного кальциевого типа. При наличии в их составе NaCl больше 25%-экв рассолы относятся к хлоридному натриево-кальциевому типу.

По разработанной ЗАО «Экостар-Наутех» комплексной технологии переработки рассолов указанных типов извлечение ценных компонентов происходит последовательно из базового рассола, обогащенного хлоридом кальция. Хлорид натрия, присутствующий в рассоле и образовавшийся в процессе осаждения магния, высаливается из маточного рассола при нагревании и используется для производства реактивов [99]. Оставшийся маточный раствор представляет собой практически чистый раствор хлорида кальция, который может быть переработан на соединения кальция: карбонат, бромид, гипохлорит с использованием реагентов, полученных электролизом раствора NaCl [99]. Учитывая большие объемы маточных рассолов, содержащих CaCl_2 и NaCl , переработке целесообразно подвергать лишь часть маточного рассола для удовлетворения потребностей в кальциевых продуктах. Остальные объемы маточного рассола подлежат захоронению в подземные горизонты.

В предлагаемой комплексной технологии не рассматриваются способы извлечения микрокомпонентов (йода, рубидия, цезия, калия,

стронция, рассеянных и редкоземельных элементов), содержащихся в маточном рассоле, которые могут быть реализованы в перспективе.

3.1. Поликомпонентные рассолы Сибирской платформы – сырье многоцелевого назначения

Выполненные геохимические исследования подземных рассолов Сибирской платформы показали значительное превышение минимальных промышленных концентраций лития, брома, магния и других компонентов в их составе (табл. 3.1). На перспективных площадях АЛБ, ТБ, ЯБ и ОБ в рассолах изменяется содержание хлоридов кальция и натрия и их соотношение, но превышение концентраций лития, брома, магния остается значительным.

В таблице 3.2 приводится величина превышения концентраций указанных компонентов в сравнении с минимальными промышленными значениями в рассолах разного состава [7]. Пробы рассола отбирались на рассолозаборных участках месторождений или на участках проявлений рассола при бурении на нефть.

Согласно классификации Е.В.Пиннекера [1], приведенные рассолы относятся к весьма крепким (минерализация ≥ 500 кг/м³), что характерно для глубокозалегающих рассолов АЛБ, и крепким рассолам (минерализация ≥ 300 кг/м³) ТБ, ОБ и ЯБ.

Таблица 3.1

Солевой состав рассолов Сибирской платформы

Месторождение (проявление)	Содержание основных компонентов, кг/м ³							R
	LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	Br	Σ солей	
Знаменское (АЛБ)	2,9	6,1	8,2	113	373	9,6	515	340
Ковыктинское (АЛБ)	2,5	4,8	22,3	115	427	6,3	571	420
Сухотунгусское (ТБ)	1,3	119	44,1	37	163	3,2	368	310
Дельтулинское (ТБ)*	2,2	97	38,2	43	191	3,7	374	216
Удачинское (ОБ)	2,1	90	38,8	44	182	4,8	363	199
Дренажные рассолы карьера Удачный (ОБ)	0,9	76	н.о.	54	210	4,9	346	600

Примечание. * – проба отобрана с дельтулинского горизонта при бурении на территории Эвенкии; $R = \Sigma(Ca+Mg)/Li$; н.о. – не определено.

Таблица 3.2

Превышение содержания компонентов в рассолах по сравнению с минимальными промышленными концентрациями

Ком-по-нент	МПК, мг/дм ³	Превышение концентраций, раз			
		Знаменское месторождение (АЛБ)	Ковыктинское месторождение (АЛБ)	Сухотунгусское месторождение (ТБ)	Удачинское месторождение (ОБ)
Li	10–20	48	42	13	35
Mg	1000	29	29	10	14
Br	150–250	64	42	21	32

Весьма крепкие рассолы АЛБ имеют хлоридный кальциевый состав, тогда как крепкие рассолы ТБ и ЯБ относятся к рассолам натриево-кальциевого состава. Оба типа рассолов содержат значительные количества магния (см. табл. 3.1). В дальнейшем для характеристики солевого фона они будут именоваться как рассолы хлоридного кальциевого и смешанного натриево-кальциевого состава. В работе Е.В.Пиннекера [1] отмечается влияние солевого состава рассола на содержание в них брома. В рассолах кальциевого типа юга Сибирской платформы концентрация брома составляет 7 кг/м³ и выше, тогда как в рассолах смешанного натриево-кальциевого типа Красноярского края и Западной Якутии содержание брома снижается до 3 кг/м³. Подобная закономерность наблюдается и для лития. В рассолах АЛБ содержание хлорида лития достигает 3 кг/м³, тогда как для рассолов ТБ и ЯБ его концентрация снижается до 1,3–2,2 кг/м³.

Из состава приведенных рассолов очевидна целесообразность промышленного получения лития, магния и брома. Кроме того, компоненты солевого фона CaCl₂ и NaCl также могут служить сырьем для получения ликвидной продукции. Маточные растворы после осаждения магния являются сырьем для получения солей кальция. Это особенно актуально для рассолов юга Сибирской платформы, обогащенных солями кальция. При наличии в составе рассола хлорида натрия целесообразным является высаливание его из рассола после осаждения магния для получения поваренной соли. В табл. 3.3 для примера приведены ориентировочные объемы продукции, которую возможно получать из рассолов Знаменского месторождения (хлоридного кальциевого типа) и Дельтулинского проявления рассолов (смешанного натриево-кальциевого типа) месторождений по известным и вновь разработанным технологиям [42, 43].

Все указанные в табл. 3.3 продукты в России из рассолов не производятся. Карбонат лития, бром и нейтральный гипохлорит кальция импортируются в Россию [98]. Остальные кальциевые и магниевые продукты получают из других видов сырья, в основном из минералов

(известняка, магнезита). Поваренную соль получают из солевых залежей или рассолов хлоридного натриевого типа. Это позволяет говорить о целесообразности промышленного освоения рассолов Сибирской платформы как сырья многоцелевого назначения. Следует отметить, что получаемые из рассолов продукты имеют высокую степень чистоты и могут использоваться в современной технике, при производстве новых материалов, удовлетворяющих повышенные требования к чистоте исходных солей и соединений.

Таблица 3.3

Ориентировочный объем продукции (кг/м³), которую можно получить из 1 м³ рассолов Ангара-Ленского и Тунгусского артезианских бассейнов

№ п/п	Наименование	Знаменский участок, Иркутская область (АЛБ)	Дельтулинский горизонт, Эвенкия (ТБ)
1	Карбонат лития	2,3	1,7
2	Бром	9,0	3,5
3	Оксид магния (из осажженного гидроксида магния)	40,0	17
4	Карбонат кальция (осажденный)	115,0	40,0
5	Нейтральный гипохлорит кальция, Ca(ClO ₂) ₂	270,0	105,0
6	Гранулированный хлорид кальция (80 % CaCl ₂)	65,0	—
7	Поваренная соль	—	80

Создание отечественных предприятий по производству указанных в табл. 3.3 продуктов из рассолов Сибирской платформы позволит не только обеспечить собственные нужды России, но и поставлять их в страны Азиатско-Тихоокеанского региона.

3.2. Обоснование ассортимента перспективной продукции, получаемой из рассолов (по данным маркетинговых исследований)

Получение карбоната лития. В мировой практике карбонат лития получают из рассолов хлоридного натриевого типа, распространенных в основном в странах с аридным климатом (США, Чили, Аргентина) по галургической технологии [44]. Этот источник литиевого сырья все

более вытесняет сложный и затратный способ производства литиевых продуктов из алюмосиликатного сырья (сподумена). Получение карбоната лития из рассолов Сибирской платформы является актуальной задачей, так как имеется гарантированный спрос на его использование со стороны крупнейших потребителей в России: ОАО «НЗХК» и ОАО «КХМЗ». В настоящее время указанные предприятия работают на привозном сырье, в основном чилийском карбонате лития.

Сферы применения карбоната лития весьма разнообразны как в производстве новых материалов, так и для получения любых соединений лития. Основными продуктами, получаемыми из карбоната лития, являются моногидрат гидроксида лития, бутиллитий, бромид лития и др., используемые в стратегически важных областях техники. Военно-промышленный комплекс является одним из крупных потребителей литиевой продукции.

Другой сферой применения карбоната лития является производство:

- литий-ионных батарей, катодный материал в которых на основе LiFePO₄ получают из карбоната лития;
- стекла и керамики в качестве флюса для нанесения фарфоровой эмали и специальных закаленных стекол;
- металлического лития и сплавов различных композиций, в том числе на основе магния;
- алюминия при использовании криолит-глиноземных расплавов с литиевыми добавками, что позволяет снизить температуру плавления электролита и, как следствие, выбросы фтора в атмосферу;
- медпрепаратов (карбонат лития используется как лечебный препарат в психиатрии).

Получение брома. В настоящее время остро стоит вопрос с подготовкой отечественной сырьевой базы брома. В России производство брома ограничивается месторождениями йодо-бромных вод (Пермский и Алтайский край) со средним его содержанием 0,74–0,84 кг/м³. В рассолах Сибирской платформы содержание брома в десятки раз превышает концентрацию брома в промышленно-перерабатываемом сырье — рассолах морского типа, озерных рассолах (см. табл. 3.1, 3.2). Организация бромного производства с их использованием позволит решить актуальную проблему для России. Бром имеет широкое применение в различных отраслях промышленности: химической (производство бромистых солей; продуктов органического синтеза — антипиренов, экстрагентов, окислителей; бромистого этилена и дибромэтана для получения добавок к бензинам; красителей, фреонов, реактивов), медицинской (производство медикаментов и средств для ингаляционного наркоза), а также в процессе водоочистки и водоподготовки.

Оксид магния в России получают путем обжига минералов, магнезита, доломита и брусита. В зависимости от температуры получают

спеченные и плавные порошки, которые имеют разное применение: намертво обожженный (плавленный) магнезит применяется в качестве сырья для огнеупоров, каустический (спеченный) магнезит применяется в качестве магнезильного вяжущего. В производстве огнеупоров оксид магния применяется для футеровки металлургических агрегатов, например индукционных печей; в качестве металлургического порошка — электроизоляционного наполнителя в электротехнических приборах и устройствах; в качестве формовочного материала для производства фасонного литья.

При получении магнезильного цемента (цемент Сореля) каустический магнезит затворяют раствором хлорида магния. Оксид магния, полученный из осажденного из рассолов гидроксида магния, в России не выпускается. Такой оксид магния обладает повышенной гидратационной активностью и схватываемостью в силу мелкодисперсного характера, он служит для получения спецкерамики, наноразмерных порошков и других новых материалов. Мелкодисперсный оксид магния, так же как и осажденный из рассолов CaCO_3 (Precipitated Calcium Carbonate — PCC), имеет большой спрос на мировом рынке.

Хлорид кальция в России получают путем растворения известняка в соляной кислоте (ОАО «Зиракс», г. Волгоград). Он выпускается в виде раствора, плавного гранулированного (чешуйчатого) продукта и обезвоженного кальцинированного продукта в виде порошка (гранул) [98].

Хлористый кальций находит применение:

- в нефте- и газодобывающей промышленности в качестве реагента для интенсификации нефтедобычи, при ремонте нефтяных скважин в качестве компонента тампонажных растворов, для приготовления промывочных жидкостей, используемых при бурении;
- в коммунальном хозяйстве в качестве антигололедного реагента для обработки дорог и улиц в любом диапазоне температур (до -35°C), а также применяется против обледенения летных полей аэродромов;
- в металлургической промышленности для электролитического получения металлического кальция и сплавов на его основе;
- в качестве осушителя газов и жидкостей за счет его высокой гигроскопичности;
- в качестве хладагента в холодильных системах.

В настоящее время получение хлорида кальция более экономично осуществлять из рассолов хлоридного кальциевого типа путем его самопроизвольной кристаллизации при охлаждении рассола, о чем будет сказано ниже.

Получение *гипохлорита кальция*. Важным кальциевым продуктом, который может быть получен из рассолов хлоридного кальциевого типа и кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, после его выделения, является гипохлорит кальция. В настоящее время его получение осуществляется

путем хлорирования известкового молока с получением хлорной извести, в составе которой всегда содержится гидроксид кальция. В качестве конечного продукта при хлорировании гидроксида кальция получают дивалентную соль гипохлорита кальция $3\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В России в основном получают хлорную известь — гипохлорит кальция с примесью $\text{Ca}(\text{OH})_2$, составляющей до 20 %, что снижает содержание активного хлора до 35–40 %. Из рассолов кальциевого типа можно получать нейтральный гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который после высушивания содержит до 70 % активного хлора. Гипохлорит кальция наибольшее применение находит в золотодобывающей промышленности в качестве окислителя цианидсодержащих отходов, а также в коммунальном хозяйстве для водоочистки.

По данным маркетинговых исследований [98] можно сделать вывод о целесообразности комплексной переработки поликомпонентных рассолов России, что позволит: 1) обеспечить импортозамещение литиевой продукции, в том числе для строительства завода по производству литий-ионных батарей, а также для производства металлического лития; 2) создать собственное производство брома и бромной продукции и тем самым решить острую проблему — производство антипиренов для создания негорючих строительных материалов; 3) обеспечить восточные регионы страны, в том числе Крайний Север (Республика Саха (Якутия), строительными материалами на основе магнезильного цемента; 4) организовать производство компонентов буровых растворов с учетом передовых технологий (в том числе с использованием бромида кальция); 5) создать производство мелкодисперсных порошков MgO и CaCO_3 , используемых при создании новых материалов; 6) обеспечить золотодобывающую промышленность собственным гипохлоритом кальция, чтобы исключить импорт его из Китая.

Для решения поставленных задач были созданы технологии и аппаратура для комплексной переработки поликомпонентных рассолов различных типов на основе их обогащения по литию с получением литиевых продуктов и вышеперечисленной попутной продукции (табл. 3.3). Одновременно проводилась оптимизация известных технологических процессов в совокупности с вновь разработанными техническими решениями. При этом для снижения себестоимости получаемых продуктов основные реагенты, необходимые для производства товарной продукции, предлагается производить из того же сырьевого источника, что в значительной степени снижает себестоимость продукции в целом.

3.3. Особенности переработки литиеносных поликомпонентных рассолов Сибирской платформы

Химический состав рассолов в Азиатском регионе (Россия, Китай) весьма разнообразен, содержание лития в сырье колеблется от одного грамма LiCl до 6 г в литре и выше. 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 (~80 %).

Е.В. Пиннекер классифицировал рассолы Сибирской платформы по величине общей минерализации (Σ солей, г/дм³): соленые воды (до 36), слабые рассолы (до 150), крепкие рассолы (до 320), весьма крепкие (до 500) и предельно насыщенные рассолы (более 500) [1].

Существуют и другие классификации природных вод и рассолов, основанные на специфике их вещественного состава, общей минерализации, содержании микрокомпонентов (Li, I, Br) [1, 42, 44].

Ю. И. Остроушко предложил классифицировать рассолы не только по степени общей минерализации, но и по величине критерия $R = \Sigma C_{\text{Ca+Mg}} / C_{\text{Li}}$, характеризующего отношение суммарной концентрации магния и щелочно-земельных металлов (Ca, Sr) к концентрации лития в рассоле [44]. Однако с помощью одних этих критериев определить перспективность использования того или иного типа рассола для производства товарных литиевых продуктов весьма затруднительно.

На основании системного анализа существующих классификаций А.Д. Рябцевым предложена классификация природных рассолов [42, 43], основополагающим признаком которой является, кроме указанных критериев, способность их концентрирования по литию.

Согласно предлагаемой классификации, все известные типы рассолов можно разделить на два больших класса: залегающие в районах с ярко выраженным аридным климатом, концентрируемые испарением, и распространенные в местах с неблагоприятным климатом для естественного концентрирования. С учетом различного солевого состава природных рассолов технология переработки будет зависеть от их испаряемости в естественных условиях: 1) рассолы, концентрируемые по литию путем испарения; 2) рассолы, слабоконцентрируемые по литию испарением; 3) рассолы, практически не концентрируемые испарением. К числу первых относятся салары Южной Америки, рассолы озера Сильвер-Пик (США); к числу вторых — озерные рассолы Китая, рассолы Дагестана (Россия). К числу третьих относятся подземные рассолы Восточной Сибири, попутные нефтяные рассолы Восточной и Западной Сибири (Россия) [42].

К первой группе относятся рассолы хлоридного натриевого типа с показателем R от 3 до 24, в основном распространенные на американском континенте. Такие рассолы перерабатываются по галургической технологии с последовательным осаждением солей натрия, калия и магния и получением литиевого концентрата ($\text{LiCl} + \text{NaCl}$), из которого осаждают карбонат лития. По галургической технологии работают ком-

пании США — Foote Minerals и FMS, а также холдинговая компания Чили Soquimich (SQM). Последняя осуществляет комплексную переработку рассола и производит, кроме карбоната лития, соли калия и борную кислоту [44].

Рассолы второй группы имеют более высокий показатель R (55–213) и относятся к озерным рассолам хлоридного магниевых типа (Китай) и подземным рассолам хлоридного натриевого типа (Дагестан) с показателем R 40–60. В Китае литиеносные рассолы хлоридного магниевых типа перерабатываются галургическим способом с получением калийных удобрений. Поскольку озерные рассолы слабо концентрируются по литию, в настоящее время осваивается технология получения литиевого концентрата с использованием сорбционного обогащения по литию [43, 45, 46].

Третья группа рассолов представлена в основном хлоридными рассолами кальциевого и смешанного натриево-кальциевого типов с высоким показателем R (190–470 и выше). Такие рассолы имеют широкое распространение в пределах Сибирской платформы и не концентрируются по литию. Для получения литиевых концентратов (водных растворов хлорида лития с показателем $R \leq 1,5$) из указанного сырья первичным процессом является осуществление сорбционного обогащения по литию [43, 46].

Рентабельная переработка рассолов третьей группы в товарные литиевые продукты невозможна без предварительного обогащения рассола по литию. Реализация процесса обогащения рассолов сложного состава «жидкой руды» с использованием сорбционных приемов позволила вплотную подойти к созданию промышленного производства литиевых продуктов на базе сибирских рассолов. С учетом поликомпонентного состава литиеносных рассолов экономические показатели производства литиевых продуктов могут быть существенно повышены за счет организации промышленного комплекса для получения попутных товарных продуктов, основанных на извлечении, помимо лития, других ценных компонентов, и использования осадительных, ионообменных и электрохимических приемов. Типичным примером комплексного решения данной проблемы на основе галургических приемов является переработка рассолов хлоридного натриевого типа чилийской компании SQM, что позволило получить низкую себестоимость карбоната лития.

3.4. Концепция комплексной переработки рассолов Сибирской платформы с предварительным сорбционным обогащением по литию

Как отмечалось в главе 1, рассолы Иркутской области в силу их глубокого залегания и температуры в пласте $> 30^\circ\text{C}$ пересыщены хлоридом кальция, и при подъеме их на поверхность происходит самопро-

извольная кристаллизация $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для осуществления операции обогащения рассола хлоридного кальциевого типа по литию осадок кристаллогидрата хлорида кальция отделяют и используют как самостоятельное сырье для получения кальциевых продуктов. Для хлоридных рассолов натриево-кальциевого типа, сопутствующих нефтяным месторождениям, подготовительной операцией перед их переработкой является очистка рассола от нефтепродуктов и растворимых органических примесей. Самостоятельные месторождения рассолов хлоридного Na-Ca типа нуждаются только в их фильтрации для отделения твердых частиц.

Рассол после фильтрования (центрифугирования) для отделения осадка кристаллогидрата CaCl_2 или твердых частиц (для рассолов смешанного натриево-кальциевого типа) используют для сорбционного обогащения по литию. Полученный литиевый концентрат, кроме хлорида лития, содержит примеси хлоридов Na, Ca и Mg. Такой первичный литиевый концентрат может быть использован без очистки от примесей для получения комплексной литий-фторсодержащей добавки (КЛФД), востребованной в алюминиевом производстве для снижения энергозатрат при электролитическом получении алюминия [49]. После очистки от примесей Ca и Mg и концентрирования первичного литиевого концентрата получают вторичный литиевый концентрат, из которого производят любые литиевые соли, а также моногидрат гидроксида по известным и вновь разработанным технологиям [43, 46].

Рассол после его обогащения по литию поступает на переработку для получения брома, магниевых и кальциевых продуктов. Возможность получения указанных продуктов описана в работе [46], а также в более поздних работах ЗАО «Экостар-Наутех» [99, 100].

Маточные рассолы после осаждения магния, содержащие NaCl, CaCl_2 , можно использовать для получения основы буровых растворов или для дальнейшей переработки. С этой целью NaCl высаливают при нагревании маточного рассола и используют для электролиза раствора хлорида натрия с целью получения реагентов, применяемых при реализации комплексной технологии. После высаливания NaCl раствор хлорида кальция применяют в качестве реагента для получения кальциевых продуктов.

В настоящей монографии рассматривается расширенный вариант концепции комплексной переработки рассолов хлоридного кальциевого и натриево-кальциевого типов после их сорбционного обогащения для создания технологии, полностью замкнутой и экологически безопасной для окружающей среды.

На основании анализа совокупности технологических процессов будет рассмотрена следующая последовательность извлечения компонентов из рассола и переработки в товарные продукты: добыча рассола → подготовка рассола → обогащение рассола по литию → получение

брома → получение магниевых продуктов → получение реагентов из маточных растворов → получение кальциевых продуктов → получение основы буровых растворов → захоронение промышленных стоков в пласты-коллекторы.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ РАССОЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕЛЕКТИВНОГО ПО ЛИТИЮ СОРБЕНТА

4.1. Получение селективного сорбента для извлечения лития из рассолов

Наибольшими селективными свойствами по отношению к литию и устойчивостью в хлоридных рассолах обладает хлорсодержащая разновидность двойного гидроксида алюминия, лития: $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-СІ) с дефектами в структуре, имеющая дефицит хлорида лития в составе [46, 101]. Разработаны различные способы получения ДГАЛ-СІ с дефектами в структуре. Все они основаны на использовании дефектной матрицы $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученной либо химическим, либо электрохимическим, либо механохимическим путем [102]. Наиболее экономичным является химический метод осаждения ДГАЛ-СІ в неравновесных условиях из алюмолитиевых систем: $\text{AlCl}_3\text{-LiOH-H}_2\text{O}$ и $\text{AlCl}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ [103, 104]. Полученные продукты существенно отличаются от кристаллического аналога. В табл. 4.1 приведена характеристика ДГАЛ-СІ с дефектной структурой.

Таблица 4.1

Характеристика ДГАЛ-СІ с дефектами в структуре и кристаллического аналога [46, 102]

Метод исследования	ДГАЛ-СІ с дефектами в структуре	ДГАЛ-СІ с кристаллической структурой
Химический	$\text{Li}:\text{Al}=0,41$	$\text{Li}:\text{Al}=0,50$
Максимальный дефицит LiCl в составе без разрушения структуры соединения, %	18–20	6–8
Рентгеновский	Размер области когерентного рассеяния $D=16\text{--}20$ нм	$D=180$ нм
Кристаллооптический	Снижение анизотропии, усреднение показателя преломления ($n_{\text{cp}}=1,53\text{--}1,54$ Å)	Анизотропен: $n_p=1,540$; $n_m=1,543$; $n_d=1,58$ Å
Определение удельной поверхности	Уд. поверхность $5,8\text{--}6,0$ м ² /г	Уд. поверхность ≤ 3 м ² /г

Из таблицы 4.1 следует, что дефектная структура ДГАЛ-СІ характеризуется изменением областей когерентного рассеяния на дифрактограммах образцов, снижением анизотропии образующихся при осаждении частиц и увеличением удельной поверхности.

Дефектная структура ДГАЛ-СІ 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 [105]. Из дефектной структуры ДГАЛ-СІ в статических условиях можно деинтеркалировать до 30 % хлорида лития без ее нарушения [46]. 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-СІ, позволяющий осуществлять молекулярную сорбцию хлорида лития из высокоминерализованных рассолов. При этом его емкость по литию в динамических условиях соответствует дефициту LiCl в его составе (18–20 %) и составляет $2,5 \pm 0,5$ мгLi/г [43].

4.2. Гранулирование порошка $\text{LiCl} \cdot n \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

Благоприятные реологические свойства осадков ДГАЛ-СІ, где $n=2,5\text{--}2,8$, позволяют без затруднений осуществить его гранулирование. Для целей гранулирования использовали связующее вещество – хлорированную поливинилхлоридную смолу (ПВХ-СІ), растворимую в органическом растворителе – хлористом метиле [106]. Полученный гранулированный материал содержит ~92 % ДГАЛ-СІ и ~8 % ПВХ-СІ. Его механическая прочность на истирание в жидких средах, определенная в стандартных условиях, составляет 92–98 %.

При гранулировании сохраняются размеры между алюмогидроксидными слоями в структуре ДГАЛ-СІ, что позволяет в процессе деинтеркаляции LiCl из промежуточного слоя на его место внедряться молекулам H_2O и не дает возможности сокращения расстояния между слоями. Обратный процесс интеркаляции хлорида лития сопровождается вытеснением молекул воды с заменой их на молекулы LiCl. Никакая другая молекула (например, MgCl_2) геометрически не может встроиться в структуру соединения [105, 107]. Этим объясняется селективность гранулированного нанокompозита на основе ДГАЛ-СІ, а сама система алюмолитиевого композита является своего рода нанореактором [108], позволяющим извлекать хлорид лития из рассола, не изменяя его солевой фон ($\Sigma \text{солей} \geq 400$ г/дм³, $C_{\text{LiCl}} \sim 2,5$ г/дм³). При гранулировании сорбента с использованием хлорированной поливинилхлоридной смолы и метиленхлорида (растворитель) образующиеся после удаления метиленхлорида транспортные каналы обеспечивают доступность рассола к поверхности ДГАЛ-СІ [46, 108]. При этом возможная примесь аморфного гидроксида алюминия в таком композите не является балластной, так

как $\text{Al}(\text{OH})_3$ способен реагировать с LiCl в процессе его сорбции из рассола с образованием ДГАЛ-Сl с такой же дефектной структурой [46].

Усредненные данные по составу сорбента и его рабочей емкости в динамических условиях (табл. 4.2), полученные на экспериментальных установках с использованием гранулированного сорбента на основе ДГАЛ-Сl, применительно к глубоким рассолам хлоридного кальциевого типа Знаменского месторождения (Иркутская область, Россия) показывают высокую воспроизводимость процессов интеркаляции-деинтеркаляции LiCl , протекающих в наноразмерных межслоевых пространствах сорбента [46, 108].

Выбранный способ получения гранулированного сорбента на основе ДГАЛ-Сl, синтезированного посредством химического осаждения из алюмолитиевых систем, подтвердил его преимущества перед гранулированным ДГАЛ-Сl, синтезированным механохимическим путем [102, 103], по следующим пунктам: 1) малая энергоемкость способа; 2) использование серийного оборудования; 3) возможность масштабирования процесса; 4) высокая производительность способа с получением стабильного состава соединения; 5) благоприятный реологический состав получаемых осадков, способных легко отстаиваться и в силу мелкодисперсного характера позволяющих получить легкогранулирующуюся пасту с использованием ДГАЛ-Сl, ПВХ-Сl и органического растворителя.

Разработка способов получения порошка ДГАЛ-Сl и гранулированного сорбента на его основе [149] положены в основу промышленной технологии обогащения рассолов по литию с его использованием [109].

Таблица 4.2

Средний состав сорбента после насыщения и десорбции LiCl , величина рабочей емкости гранулированного сорбента

Показатели	Единица измерения	Рабочая емкость	Отн. отклонение
Атомное отношение $\text{Li}:\text{Al}$ в насыщенном LiCl сорбенте	—	0,41	$\pm 0,05$
Атомное отношение $\text{Li}:\text{Al}$ в сорбенте после десорбции LiCl	—	0,28	$\pm 0,03$
Рабочая емкость гранулированного сорбента	мг/г	2,5	$\pm 0,50$
Содержание LiCl в составе литиевого концентрата	г/дм ³	6,50	$\pm 0,50$
Доля LiCl от суммы солей в литиевом концентрате	%	85,00	$\pm 5,00$
Показатель R	—	1,2	$\pm 0,03$

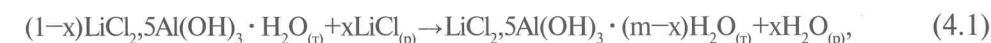
4.3. Разработка технологии сорбционного обогащения рассола хлоридного кальциевого типа с получением первичных литиевых концентратов

В соответствии с результатами эксперимента были подготовлены опытные партии гранулированного нанокompозита на основе ДГАЛ-Сl с дефектной структурой [46]. Для отработки технологии сорбционного обогащения рассолов по литию с использованием такого сорбента были созданы экспериментальные установки, в которых процессы сорбции и десорбции LiCl осуществлялись в динамическом режиме [43, 109].

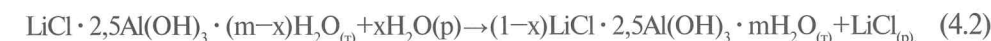
Гранулированный сорбент на основе ДГАЛ-Сl позволяет производить литиевый концентрат и рассол практически неизменного состава в сравнении с исходным.

Процесс обогащения рассолов по литию основан на способности соединения ДГАЛ-Сl с дефицитом хлорида лития в составе осуществлять молекулярную сорбцию LiCl из литийсодержащих рассолов по интеркаляционному механизму [46]. При этом в рассол вытесняется эквивалентное количество воды с внедрением хлорида лития. При обработке пресной водой протекает обратный процесс — деинтеркаляция LiCl . Процесс обогащения с получением первичного литиевого концентрата описывается уравнениями 4.1 и 4.2:

рассол



вода



Рассол с высокой минерализацией способствует интеркаляции LiCl в сорбент и протеканию обменной реакции (4.1), обладая высоким химическим сходством с молекулами воды и интенсивно их поглощая.

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 [43, 109].

Технологическая схема обогащения рассолов представлена на рис. 4.1.

Проведена оптимизация всех операций, составляющих основу технологии обогащения: сорбции лития, вытеснения рассола из слоя насыщенного сорбента, десорбции лития с получением литиевого концентрата, вытеснения десорбирующей жидкости для возврата сорбента на операцию сорбции лития.

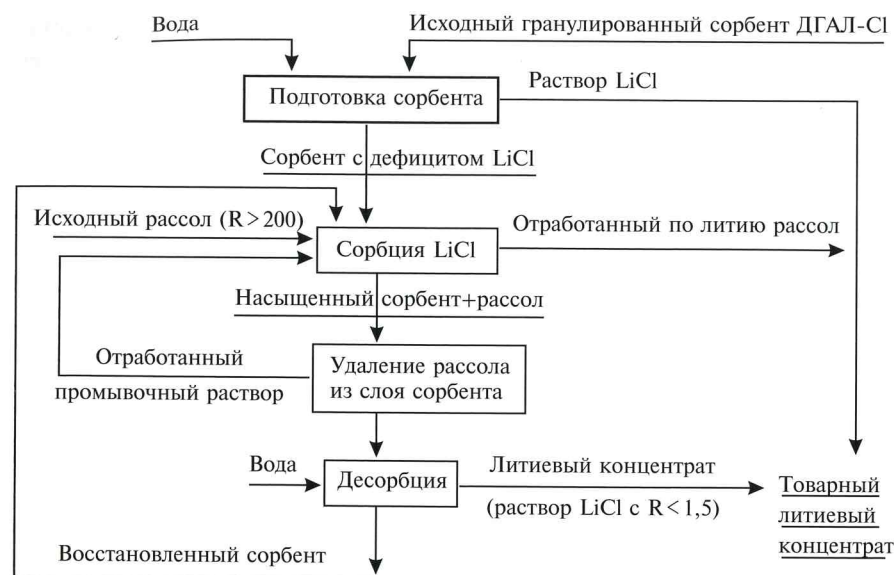


Рис. 4.1. Технологическая схема сорбционного обогащения рассола по литию с получением литиевого концентрата [109].

В табл. 4.3 приведен состав литиевых концентратов, получаемых при сорбционном обогащении рассолов, относящихся к рассолам хлоридного кальциевого типа. Опыты проводились на стендовой, лабораторной установке. Видно, что содержание хлорида лития в составе концентратов изменяется незначительно и составляет в среднем 6,0–6,5 г/дм³ LiCl при содержании примесей MgCl₂+CaCl₂ не более 2,0–3,0 г/дм³ и R~1,5. Содержание примесей в значительной степени зависит от полноты вытеснения рассола из зернистого слоя сорбента и, как будет показано ниже, от природы рассола.

Таблица 4.3

Состав литиевых концентратов, получаемых сорбционным обогащением рассолов хлоридного кальциевого типа Сибирской платформы (Иркутская область)

№ п/п	Место-рождение	Содержание компонентов, г/дм ³					R
		LiCl*	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	
1	Знаменское	5,7–7,1 6,45	0,01–0,05	1,00–1,15	2,60–2,83	2,60–2,83	1,5
2	Ковыктинское	5,5–6,5 6,0	н.о.	0,5–0,6	2,0–2,3	2,5–2,8	1,5

Примечание. * – в знаменателе – среднее содержание; н.о. – не определялось.

4.4. Адаптация технологии сорбционного обогащения по литию применительно к рассолам различных типов

Применимость технологии сорбционного обогащения рассолов по литию была опробована на рассолах смешанного Na-Ca типа (ТБ и ОБ) и на рассолах хлоридного натриевого типа Северо-Кавказского региона (Дагестан). Кроме того, были проведены исследования сорбционного процесса применительно к озерным литиеносным рассолам хлоридного магниевого типа (Китай) и имитатам рассолов хлоридного натриевого типа Южноамериканского континента (Чили).

В табл. 4.4 приведен состав используемых рассолов различных типов, распространенных на Евразийском и Южноамериканском континентах.

Таблица 4.4

Солевой состав рассолов различных типов

№ п/п	Месторождение, тип рассола, страна	Содержание основных компонентов, г/дм ³							R	Содержание NaCl+KCl, % (в расчете на NaCl)
		LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	Br	Σ солей		
1	Сухотунгусское, смешанный Na-Ca, Россия	1,3	153	4,0	37,6	163	3,2	368	310	43
2	Дельтулинское, смешанный Na-Ca, Россия	2,2	97	20,0	43,1	191	3,7	374	215	30
3	Куюмбинское, смешанный Na-Ca, Россия	1,7	119	28,6	40,8	164,5	3,3	358	240	40
4	Дренажные рассолы тр. Удачная, смешанный Na-Ca, Россия	0,9	6	4,0	54,6	210	4,9	346	597	22
5	Оз. Дун-Тай, Mg, Китай	4,85	23,1	13,1	349,2	2,2	–	403	110	10
6	Тарумовское, Na, Россия	1,2	1,7	1,1	3,2	28	0,6	210	54	81
7	Пустыня Атакама, Na, Чили	3,0	288	61,0	45,1	1,4	–	400	24	84

Примечание. $R = C_{Ca+Mg}/C_{Li}$.

Получение первичных литиевых концентратов из рассолов или их имитатов, соответствующих составам, указанным в табл. 4.4, проводилось в соответствии с разработанной технологией сорбционного обогащения по литию для рассолов кальциевого типа. Процесс обогащения рассолов по литию осуществлялся на лабораторных стендах, а также на пилотной демонстрационной установке, оснащенной парой сорбционных колонн для отработки всех процессов, указанных на рис. 4.1.

Полученные результаты показали воспроизводимость процесса обогащения рассолов и стабильность состава литиевых концентратов как для рассолов хлоридного кальциевого типа, так и для рассолов хлоридного натриевого и смешанного типа.

В табл. 4.5 приведен состав первичных литиевых концентратов, полученных из рассолов разного типа (номера концентратов соответствуют номерам рассолов в табл. 4.4). Содержание LiCl в составе первичных литиевых концентратов составило $6,5 \pm 0,5$ г/дм³. В сравнении с первичными литиевыми концентратами, выделенными из рассолов хлоридного кальциевого типа (см. табл. 4.3), получены сопоставимые концентрации LiCl для всех типов рассола (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Состав первичных литиевых концентратов

№ п/п	Содержание компонентов, г/дм ³					Этап испытания
	LiCl	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	R	
1	6,5	1,9	1,1	1,2	0,66	лабораторный
2	6,1	2,0	0,7	1,4	0,65	укрупненно-лабораторный
3	6,8	2,4	0,5	0,7	0,34	лабораторный
4	6,0	2,3	0,9	1,7	0,84	укрупненно-лабораторный
5	5,9	1,2	6,5	—	1,68	укрупненно-лабораторный
6	7,0	1,8	0,2	0,05	0,04	лабораторный
7	7,1	5,5	0,9	0,95	0,48	лабораторный

Примечание. $R = C_{Ca+Mg}/C_{Li}$.

4.5. Подготовка литиевых концентратов для производства литиевых продуктов

Как следует из таблиц 4.3 и 4.5, первичные литиевые концентраты требуют подготовки для получения из них товарных литиевых продуктов, включающей их очистку от примесей магния, кальция, а также микропримесей борат- и сульфат-ионов, которые накапливаются при последу-

ющем концентрировании растворов LiCl. Очистка литиевых концентратов проводится химическим и ионообменным способами [43, 46].

Химический метод очистки литиевого концентрата от Ca²⁺ и Mg²⁺ может осуществляться с использованием известково-карбонатного Ca(OH)₂+Na₂CO₃ или щелочно-карбонатного NaOH+Na₂CO₃ способа. В процессе очистки магний осаждается в виде Mg(OH)₂ или магнезии углекислой и кальций — в виде CaCO₃. Оба вещества имеют низкую растворимость в воде и водных растворах солей [43].

Чтобы исключить введение в систему ионов натрия в процессе очистки, целесообразно использовать в качестве реагента оборотный карбонат лития — продукт переработки литиевого концентрата [46]. При использовании карбоната лития для очистки первичных литиевых концентратов протекают следующие реакции:



В табл. 4.6 показаны составы литиевых концентратов после их очистки карбонатом лития. Такая очистка первичного литиевого концентрата повышает содержание LiCl в концентрате, поступающем на операцию концентрирования, исключая при этом введение в раствор каких-либо дополнительных ионов.

Таблица 4.6

Состав литиевых концентратов после очистки карбонатом лития

№ п/п	Месторождение (проявление)	Содержание компонентов, г/дм ³					Σ солей
		LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	
1	Знаменское	9,13	0,03	0,12	0,27	0,04	9,29
2	Ковыктинское	10,18	0,12	0,55	0,25	0,03	10,88
3	Сухотунгусский	8,92	1,90	н.о.	0,06	0,04	10,92
4	Дельтулинское	7,80	2,00	н.о.	0,05	0,02	9,87
5	Куюмбинское	7,80	2,40	н.о.	0,05	0,03	10,28
6	Дренажные рассолы трубки Удачная	8,10	2,30	н.о.	0,20	0,08	10,68
7	Оз. Дун-Тай	11,70	1,20	0,72	0,32	н.о.	13,94
8	Тарумовское	7,20	1,80	н.о.	0,05	н.о.	9,05
9	Пустыня Ата- кама	8,63	5,50	1,60	0,11	0,03	15,87

Примечание. Н.о. — не определялось.

Более глубокую очистку первичного литиевого концентрата получают, используя ионообменный способ удаления магния и кальция из системы с помощью катионита КУ-2-8чс в Na-форме. В этом случае содержание ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в концентрате после очистки составляет 0,003 и 0,006 г/дм³ соответственно.

Наиболее эффективно процесс очистки литиевых концентратов осуществляется комбинированным методом: сначала осаждают ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} карбонатом лития, после чего проводят ионообменную очистку. Это позволяет осуществить более полную очистку концентрата от примесей и сократить объемы регенерационных растворов [43].

Средний состав литиевых концентратов после их очистки карбонатом лития составляет от 7 до 12 г/дм³ LiCl. Концентраты с высоким содержанием примесей $MgCl_2$ требуют большого расхода карбоната лития для осаждения магния и после очистки имеют более высокие концентрации LiCl (табл. 4.6, 4.7). Объем карбоната лития, используемого на операции очистки рассола, находится в обороте и не снижает выхода товарного продукта. Очистка литиевых концентратов от примесей натрия может быть осуществлена на катионите КУ-2-8чс в Li форме, что позволит получить первичные концентраты с содержанием LiCl до 13 г/дм³.

После очистки первичных литиевых концентратов от примесей кальция и магния комбинированным методом осуществляют его концентрирование электрохимическим, термическим или обратно-осмотическим методом, которые в условиях Сибири наиболее целесообразны.

Электродиализное концентрирование проводилось в многокамерных аппаратах с использованием мембран МК-40 и МА-40 в гальваностатическом режиме при плотности тока 3–10 А/дм². При стабильном переносе лития в камеру концентрирования максимально достижимая концентрация хлорида лития составила ~140 г/дм³. Ограничения процесса концентрирования обусловлены большим переносом воды с гидратированным ионом лития [46]. Однако при таких концентрациях хлорида лития осаждение карбоната лития из вторичного литиевого концентрата осуществляется достаточно полно.

Разработан новый подход, заключающийся в проведении электродиализного процесса в две стадии. На первой стадии процесс осуществляется в гальваностатическом режиме при повышенных плотностях тока, обеспечивая максимальный солеперенос с получением солевого раствора и потока диализата с остаточным солесодержанием, позволяющим избежать поляризации мембран (плотность тока выше 10 А/дм²). На второй стадии осуществляется глубокое электродиализное опреснение диализата, полученного на первой стадии в потенциостатическом режиме ($u=0,9-1,0$ В) [110].

Такой режим электродиализа, в сравнении с одностадийным процессом, позволяет сократить капитальные затраты, снизить энергозатраты на процесс двухстадийного концентрирования-обессоливания, получить концентрированный раствор хлорида лития при одновременном получении потока обессоленной воды, применяемого в процессе обогащения рассола.

В случае использования этого метода применительно к очищенному от примесей Ca^{2+} и Mg^{2+} первичному литиевому концентрату, на первой стадии можно получить раствор хлорида лития до 180–200 г/дм³ и диализат с концентрацией LiCl — 3–6 г/дм³. Это позволит использовать часть диализата на десорбцию хлорида лития с сорбента, а оставшуюся часть подвергать дальнейшему электродиализу с получением обессоленной воды, которую используют для промывки получаемых из литиевого концентрата продуктов, например Li_2CO_3 .

Метод двухстадийного концентрирования-обессоливания проверен в промышленных условиях на слабоминерализованной воде Сеноманского горизонта (Западная Сибирь) с концентрацией солей ~20 г/дм³ (в основном NaCl, в качестве примесей $MgCl_2$, $CaCl_2$) для получения тампонажных растворов (Σ солей 220 ± 20 г/дм³) [111]. Испытания проводились на типовой промышленной электродиализной установке (ЭДУ), выпускаемой в Казахстане. Для применения двухстадийного концентрирования-обессоливания первичных литиевых концентратов с получением вторичных литиевых концентратов (LiCl ~200 г/дм³) потребуются дополнительные испытания в укрупненном масштабе при проектировании предприятия по производству карбоната лития.

Еще одним перспективным приемом для концентрирования первичных литиевых концентратов, полученных из рассолов Сибирской платформы, после их очистки от Ca^{2+} и Mg^{2+} является обратноосмотический метод [112]. Однако после обратноосмотического концентрирования могут быть получены растворы хлорида лития с содержанием LiCl не более 65 г/дм³, что потребует его дальнейшего термического концентрирования до 200 г/дм³ LiCl. Наиболее экономичным видится комбинированный метод концентрирования: обратноосмотический на первой ступени с дальнейшим концентрированием термическим путем. Тем не менее для выбора метода концентрирования первичных литиевых концентратов, полученных из сибирских рассолов, потребуется сопоставительный экономический анализ предлагаемых методов.

При термическом концентрировании литиевых концентратов до 300–350 г/дм³ происходит высаливание NaCl. После отделения кристаллов NaCl вторичные литиевые концентраты содержат возросшие концентрации примесей Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также сульфат- и борат-ионов. Содержание последних в первичном литиевом концентрате, получен-

ном из рассола хлоридного кальциевого типа, составляло $<0,001$ г/дм³, но при концентрировании увеличилось до $0,030-0,035$ г/дм³.

Доочистку вторичных литиевых концентратов от примесей магния, кальция и сульфат-ионов [43] рекомендуется проводить химическим путем после частичного разбавления рассола (до $200-230$ г/дм³), используя в качестве реагента гидроксид кальция и карбонат бария. Борат-ион осаждают гидроксидом кальция:



Одновременно осуществляется осаждение остаточных количеств ионов магния за счет образования OH-ионов по реакции 4.5. При недостатке OH-ионов в систему добавляют LiOH:



При использовании BaCO_3 одновременно осуществляется очистка от сульфат-ионов и от ионов кальция:



После доочистки вторичных литиевых концентратов от примесей из них можно получить высокочистые соединения лития. В табл. 4.7 приводится состав вторичных литиевых концентратов, полученных из рассолов Знаменского месторождения после их концентрирования и доочистки с использованием указанных реагентов.

Таблица 4.7

Состав вторичного литиевого концентрата, полученного из рассола хлоридного кальциевого типа

Способ концентрирования	Содержание, г/дм ³				
	LiCl	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	SO ₄ ²⁻
Электрохимический	150	18	н.о.	н.о.	0,011
Комбинированный: обратноосмотический + термический	210	3-5	0,04	0,03	0,004

Примечание. Н.о. — не определялось.

4.6. Возможный ассортимент получаемой литиевой продукции

Вторичные литиевые концентраты после концентрирования одним из описанных способов (термическим, электрохимическим, комбинированным, а также путем имитации естественного кон-

центрирования) являются сырьем для получения карбоната лития традиционным содовым осаждением. Кроме того, разработан способ получения безнатриевого карбоната лития, получаемого из концентрированных растворов LiCl при осаждении углекислыми аммонийными солями $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ [113]. В этом случае получен продукт с содержанием $\text{Na}^+ < 0,00022\%$, который может использоваться в качестве исходного для получения катодных материалов при производстве аккумуляторных батарей. Из очищенных вторичных литиевых концентратов получен хлорид и фторид лития высокого качества [49].

После доупаривания и очистки вторичных литиевых концентратов растворы LiCl используются для конверсии LiCl в LiOH методом мембранного электролиза. Полученные растворы гидроксида лития подвергаются упариванию с кристаллизацией из них $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [46]. Моногидрат гидроксида лития высокой степени чистоты получен также из карбоната лития через мембранный электролиз раствора Li_2SO_4 , образующегося при растворении Li_2CO_3 в анодной серной кислоте, которая, как и католит (раствор LiOH), является продуктом мембранного электролиза раствора Li_2SO_4 [114, 115]. На рис. 4.2 указан ассортимент литиевой продукции, которую можно получить из первичного и вторичного литиевых концентратов при сорбционном обогащении рассолов.

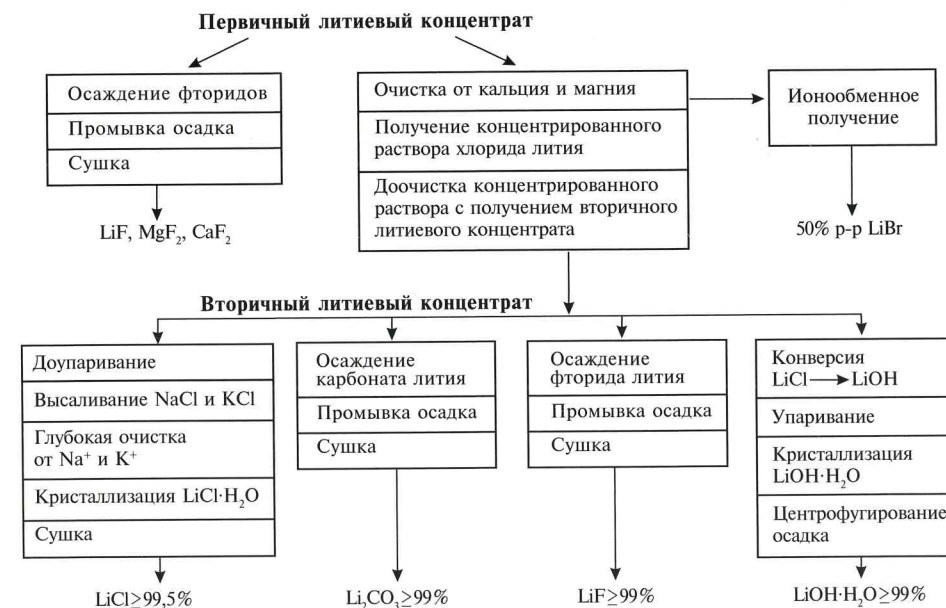


Рис. 4.2. Схема переработки литиевого концентрата в товарные литиевые продукты.

Большим достоинством технологии сорбционного обогащения литиеносных рассолов является получение хлорида лития в качестве первичного литиевого продукта [116]. 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. с его использованием [117].

На рис. 4.2 показана принципиальная схема переработки литиевых концентратов в товарные литиевые продукты.

Используемые технологические решения для получения указанного ассортимента литиевых продуктов подробно изложены в работах [43, 46]. Целесообразность получения того или иного продукта из рассолов Сибирской платформы будет определяться нуждами региона.

4.7. Создание сорбционно-десорбционного обогатительного оборудования

По результатам выполненных исследований разработана промышленная технология получения сорбента на основе дефектных форм ДГАЛ-Сл [118, 119]. Это позволило осуществить конструирование оборудования для получения гранулированного сорбента с рекуперацией метилехлорида и использования его в обороте. На рис. 4.3 показана технологическая схема получения гранулированного сорбента [106]. Кроме серийного оборудования, для реализации технологии использованы новые конструкции смесителя, абсорберов метилехлорида, аппарата для термической регенерации метилехлорида.

На основании теоретических основ сорбционной технологии обогащения рассолов по литию с использованием гранулированного сорбента [109] и опробования ее в укрупненных масштабах на лабораторном стенде и пилотной установке стало возможным вплотную подойти к созданию промышленной аппаратуры для реализации обогатительного процесса получения литиевых концентратов из рассолов.

В укрупненно-лабораторных условиях показано, что процессы сорбции и десорбции лития из рассолов могут проходить как в колоннах со стационарным слоем сорбента, так и в колоннах с движущимся слоем сорбента. Для проведения промышленных испытаний с использованием рассола хлоридного кальциевого типа был сконструирован и изготовлен сорбционно-десорбционный обогатительный комплекс (СДОК) с движущимся слоем сорбента, снабженный емкостной аппаратурой для сбора исходных и промежуточных растворов, а также литиевого концентрата. Загрузка сорбента в СДОК составляла 450–500 кг. В колонне с движущимся слоем сорбента все массообменные процессы реализуются одно-

временно в условиях ступенчато-противоточного движения жидкой фазы и гранулированного сорбента. Колонна имеет пять зон проведения технологических операций: 1) сорбции лития из рассола; 2) вытеснения рассола из зернистого сорбента и десорбции лития с насыщенного хлоридом лития сорбента; 4) перегрузки сорбента и 5) классификации гранулированного сорбента. Подробно действие СДОК описано в работе [46].

Опытно-промышленные испытания СДОК проводились в 1995 г. на установке, смонтированной на заводе «Редмет» (г. Новосибирск). При опробовании аппаратуры использовались привозные рассолы хлоридного кальциевого типа Знаменского рассолозабора после отделения выпавших кристаллогидратов ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с примесью $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Получение литиевого концентрата проводили в непрерывном режиме в течение нескольких суток.

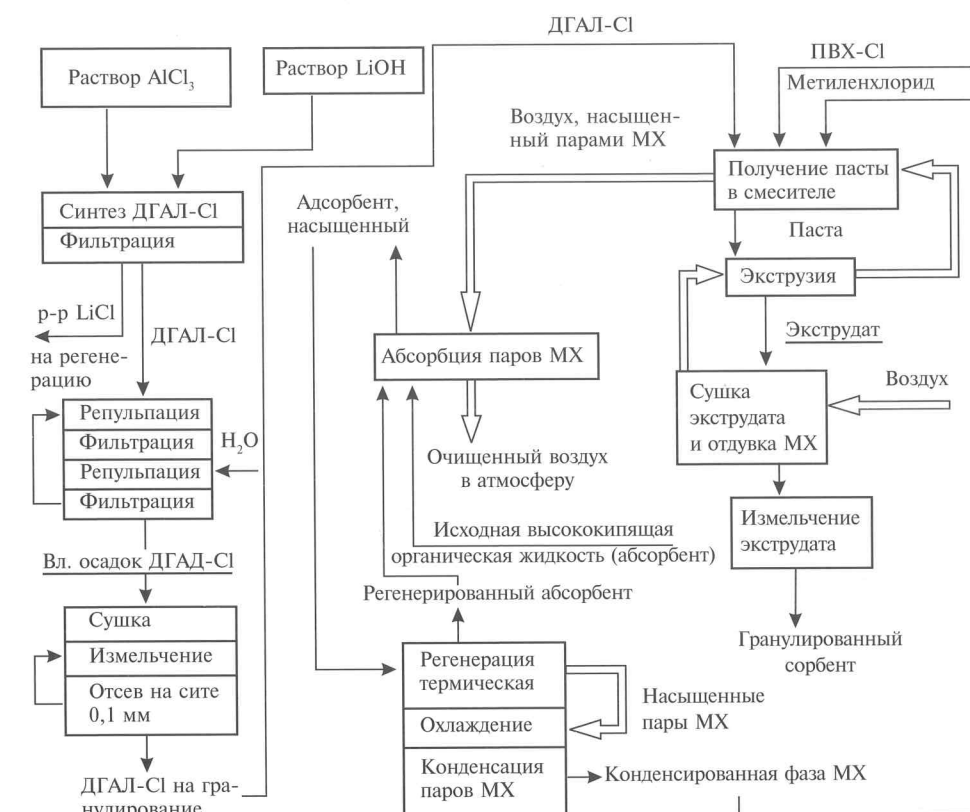


Рис. 4.3. Технологическая схема производства ДГАЛ-Сл с использованием AlCl_3 и LiOH и его гранулирования с рекуперацией метилехлорида.

Концентрирование растворов хлорида лития в процессе промышленных испытаний осуществляли комбинированным методом: сначала на электродиализном аппарате промышленного типа ЭДУ-1×400×2 (производство Казахстан), затем промежуточный концентрат подвергали доупариванию термическим путем с последующей химической доочисткой от примесей.

В ходе опытно-промышленных испытаний отрабатывался режим работы СДОК: разные скорости подачи рассола, объем воды на вытеснение рассола из сорбента, а также количество десорбирующего раствора (использовался диализат из операции электродиализного концентрирования, содержащий 0,3 г/дм³ LiCl). Это позволило стабильно получать концентрацию LiCl в первичном литиевом концентрате до 5–7 г/дм³ и снизить количество примесей MgCl₂ и CaCl₂ до 0,3 и 1,1 г/дм³ соответственно по сравнению с лабораторными исследованиями (табл. 4.8). Определены лучшие показатели при получении первичного литиевого концентрата: содержание хлорида лития до 7,6 г/дм³, хлоридов MgCl₂ и CaCl₂ – 0,25 и 0,89 г/дм³ соответственно (сумма солей 8,7 г/дм³, относительное содержание LiCl в концентрате составило 87 %).

В табл. 4.8 приводится состав исходного и маточного рассолов, а также средние составы первичного и вторичного литиевых концентратов, полученных в ходе опытно-промышленных испытаний. Из таблицы следует, что солевой состав рассола после сорбционного обогащения не изменился.

Таблица 4.8

Состав исходного рассола и полученных литиевых концентратов после сорбционного обогащения

Состав, г/дм ³ Наименование	LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	Br	Σ солей
Исходный рассол	2,5	6,1	8,2	115	330	10,1	472
Первичный литиевый концентрат (ср. состав)	5,2	н.о	н.о.	0,3	1,1	–	6,6
Вторичный литиевый концентрат (после термического доупаривания и доочистки)	150	0,61	н.о.	0,03	0,04	–	–
Рассол после операции обогащения	0,1	6,1	8,2	114	327	9,8	466

Примечание. Н.о. – не определялось.

Позднее разработана модель сорбционно-десорбционного обогащения модуля (СДОМ) с неподвижным слоем сорбента. Гранулированный сорбент в цилиндрических колоннах находится между двумя дренажными системами, позволяющими выводить из слоя сорбента вместе с жидкой фазой мелкодисперсные частицы сорбента и механические примеси. Периодически дренажные системы регенерируются с отделением задержанных частиц на фильтре. Модуль снабжен емкостной аппаратурой для сбора исходного рассола, промежуточных растворов, а также для сбора литиевого концентрата. Емкостное оборудование имеет трехсекционные приемные баки для исходного рассола и промежуточных растворов с вытесняющей жидкостью, а также десорбирующего раствора. Использование трехсекционных баков для приема оборотных растворов (рассола) с разным содержанием лития в их составе позволяет с их использованием имитировать ступенчато-противоточный процесс на каждой операции. В свою очередь, это позволяет проводить наиболее полное насыщение сорбента хлоридом лития и его десорбцию с получением литиевого концентрата. При этом насыщение сорбента литием осуществляется сначала оборотными растворами с более низкими концентрациями хлорида лития, чем в рассоле, а последнее – исходным рассолом. Десорбция хлорида лития сначала проводится раствором, содержащим максимальное количество хлорида лития в десорбирующем растворе, на последующих стадиях его содержание уменьшается и последняя десорбция проводится водой.

Две цилиндрические колонны с гранулированным сорбентом связаны между собой посредством трубопроводов и пневмоклапанов таким образом, чтобы реализовалась возможность в одной колонне осуществлять стадию насыщения сорбента хлоридом лития, а во второй в этот период времени проводить операцию вытеснения рассола из слоя насыщенного сорбента и десорбцию LiCl с получением литиевого концентрата из насыщенного сорбента. Общая продолжительность цикла получения литиевого концентрата в СДОМ с неподвижным слоем сорбента составляет не более 6 часов (3 часа сорбции и 3 часа вытеснение рассола и десорбция LiCl).

В СДОМ возможно проведение процесса сорбции LiCl из рассола на проток. Но при этом степень извлечения снижается до 70 % и требуется концентрировать отработанный рассол, содержащий значительное количество LiCl, чтобы вновь возвратить его на стадию обогащения. Такое проведение процесса обогащения рассола по литию возможно реализовать на предприятиях, имеющих испарительное бассейновое хозяйство. В этом случае можно организовать процесс в замкнутом цикле. При этом поток литиевого концентрата увеличится примерно на 10 % за счет достижения более высокой степени насыщения сорбента [120].

Однако реализация процесса обогащения рассола по литию в ступенчато-противоточном режиме более производительна и не требует затрат на организацию бассейнового хозяйства.

Опробование сорбционно-десорбционного обогатительного модуля с неподвижным слоем сорбента проводилось с использованием озерных литиеносных рассолов хлоридного магниевого типа провинции Цинхай (Китай).

На опытном образце СДОМ с загрузкой 8 т гранулированного сорбента были осуществлены опытно-промышленные испытания технологии обогащения рассола и наработка литиевого концентрата на предприятии компании Lan Ke Lithium (Китай). На фотографиях (рис. 4.4) показаны опытно-промышленный модуль и накопительный бассейн для литиевого концентрата.

В табл. 4.9 приводится состав рассола хлоридного магниевого типа (провинция Цинхай) и первичного литиевого концентрата, полученного на опытном образце СДОМ.

Сравнение таблиц 4.8 и 4.9 показывает, что составы первичных литиевых концентратов, полученных в промышленных условиях из рассолов кальциевого и магниевого типа, близки. Однако первичные литиевые концентраты из рассолов хлоридного магниевого типа обогащены $MgCl_2$. Очистка от хлорида магния, как указывалось выше, осуществляется оборотным карбонатом лития. Это позволяет производить первичный литиевый концентрат после очистки с содержанием $LiCl$ 11,7% (см. табл. 4.6). Анализ результатов опытно-промышленного испытания приводит к выводу об универсальности технологии обогащения рассолов по литию для любых типов рассола и возможности ее реализации в промышленных масштабах. Первичное обогащение рассолов по литию позволяет многократно снизить показатель R в литиевом концентрате и сократить время его производства по сравнению со стадийной галургической технологией.

Результаты, полученные на опытном образце СДОМ, положены в основу конструкции промышленного сорбционно-десорбционного комплекса, включающего несколько модулей, с загрузкой ~28 т сорбента в одну колонну. В настоящее время компанией Lan Ke Lithium Co (провинция Цинхай, Китай) введен в эксплуатацию промышленный комплекс с годовой производительностью карбоната лития 10000 тонн [121] (рис. 4.5).

Таблица 4.9

Средний состав рассола и первичных литиевых концентратов после многократных циклов сорбции-десорбции хлорида лития

Название	Состав, кг/м ³					Σ солей	$R = C_{Mg} : C_{Li}$
	LiCl	NaCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	SO_4^{2-}		
Исходный рассол	4,85	5,15	423,8	2,9	0,795	438	132
Первичный литиевый концентрат	5,17	1,21	5,72	0,1	0,24	12,4	1,6

Для рассолов Сибирской платформы, не концентрируемых по литию, 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, переработка их с получением продуктов, импортируемых из-за рубежа (см. табл. 2.1), позволит получать как литиевые, так и сопутные продукты для нужд отечественной промышленности и экспорта в страны Азиатско-Тихоокеанского региона.

Использование гидроминерального сырья с предварительным обогащением по литию позволяет повысить конкурентоспособность производства за счет снижения себестоимости продуктов, получаемых при комплексном извлечении полезных компонентов из рассолов в едином производственном цикле [122]. Разработка технологии комплексной переработки рассолов Сибирской платформы и возможность ее реализации изложены в последующих главах.



Рис. 4.4. Опытно-промышленный сорбционно-десорбционный обогатительный модуль (а) и накопительный бассейн для литиевого концентрата (б).



Рис. 4.5. Общий вид обогатительного промышленного комплекса предприятия Lan Ke Lithium Co (г. Гэрму, провинция Цинхай, КНР).

ГЛАВА 5. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ГЛУБОКОЗАЛЕГАЮЩИХ РАССОЛОВ ХЛОРИДНОГО КАЛЬЦИЕВОГО ТИПА АНГАРО- ЛЕНСКОГО АРТЕЗИАНСКОГО БАСЕЙНА ПОСЛЕ СОРБЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ПО ЛИТИЮ

5.1. Подготовка рассола, пересыщенного солями кальция, для дальнейшей переработки

Сорбционное обогащение рассола по литию дает возможность одновременно получать рассол без изменения его солевого состава (см. табл. 4.8), поэтому обоснованным является его дальнейшая переработка, позволяющая получать высококачественные попутные продукты: бром, магниевые и кальциевые продукты. Из всех месторождений Сибирской платформы рассолы глубоких горизонтов Ангаро-Ленского артезианского бассейна являются наиболее обогащенными литием и бромом, но имеют самые высокие концентрации хлоридов кальция и магния при минимальном содержании хлорида натрия (см. табл. 2.1). Специфика их состава приводит к необходимости предусматривать подготовку таких рассолов перед их переработкой.

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 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) обеспечивает устойчивое состояние системы в пласте при повышенных температурах — 35–40 °С и высоком давлении. Снижение температуры и давления на устье скважины приводит к самопроизвольной кристаллизации солей, в основном $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с примесью $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При хранении таких рассолов в бассейнах количество выпавших солей в значительной степени зависит от температуры окружающего воздуха. На рис. 5.1 показана зависимость количества выпавших солей от температуры.

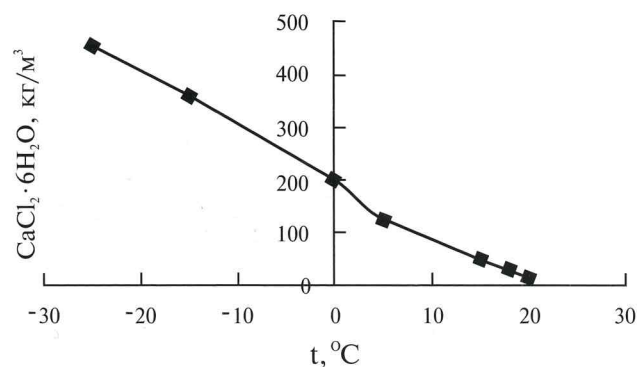


Рис. 5.1. Зависимость количества выпавших солей от температуры окружающего воздуха.

Для переработки таких рассолов требуется предварительное осаждение и отделение солей путем естественного охлаждения в бассейнах или искусственного охлаждения рассола в хладокамерах.

Наиболее экономичным методом искусственного охлаждения с точки зрения энергетических затрат является метод контактного охлаждения с использованием жидкого хладоагента [112]. Метод контактного вымораживания был применен для воды [112], а также для разделения водносолевых эвтектик при помощи направленной кристаллизации [123]. При охлаждении рассола, пересыщенного по хлориду кальция, из полученной охлажденной суспензии кристаллы $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отделяют от рассола, а рассол используют для его переработки. К настоящему времени имеются технические решения для реализации контактного охлаждения, а также опробованы различные хладоагенты для этих целей [112]. Большим преимуществом для охлаждения рассола, пересыщенного CaCl_2 , является использование в качестве хладоагента того же рассола после отделения кристаллогидрата. Другим преимуществом искусственного охлаждения рассола, пересыщенного по хлориду кальция, является то, что часть воды выводится из системы вместе с кристаллогидратом и, как следствие, повышаются концентрации хлорида лития и брома в рассоле. При естественном охлаждении рассола в бассейнах и хранении его в открытых водоемах происходит частичное разбавление рассола атмосферными осадками, что не позволяет использовать фактор концентрирования LiCl и брома при самопроизвольной кристаллизации $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В табл. 5.1 приводится состав рассолов при охлаждении его естественным и искусственным путем.

Таблица 5.1

Состав рассолов после выпадения кристаллогидратов
из солевой системы (Знаменское месторождение)

Температура охлаждения рассола, °С	Способ охлажде- ния	Объем рассо- ла, м³	Содержа- ние, кг/м³		Количество CaCl ₂ , кг		Количество осадка, кг
			LiCl	Br ₂	Остаток в растворе	Вып. в осадок	
Исх. рассол	—	1,0	2,5	9,5	379	—	—
Охл. +15	Искусств.	0,95	2,6	10,0	350	29,0	57
Охл. -15	Искусств.	0,75	3,25	12,3	197	182	359
Среднегодо- вой состав	Естеств.	1,0	2,5	9,3	330	~100	~200

При разработке технологии комплексной переработки рассолов хлоридного кальциевого типа использовался рассол среднегодового состава. Выпавший в осадок кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с примесью

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является самостоятельным сырьем для получения кальциевых продуктов. Технологические схемы его переработки будут представлены в отдельном разделе.

Наиболее целесообразным при комплексной переработке рассола, после отделения кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и обогащения по литию с получением первичного литиевого концентрата, является извлечение брома для переработки его на товарные продукты.

5.2. Получение брома и бромида лития из рассола

В настоящее время промышленно перерабатываются минерализованные воды с содержанием брома $0,5\text{--}0,7 \text{ кг/м}^3$ [124]. Уникальность рассолов Сибирской платформы в том, что содержание брома в их составе $3\text{--}11 \text{ кг/м}^3$ [46]. Это позволяет рассматривать такие рассолы как крупную гидроминеральную сырьевую базу для промышленного производства брома и бромпродуктов [48, 125]. Несмотря на широкие возможности, рассолы Сибирской платформы в промышленном масштабе до настоящего времени не используются.

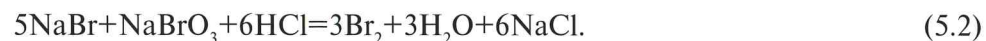
Существует несколько методов для извлечения брома из рассолов: экстракционный, ионообменный, окислительный с последующей отгонкой элементного брома [124, 126].

Экстракционный способ извлечения брома из рассолов хлоридного кальциево-магниевого типа был опробован с использованием в качестве экстрагента дибромэтан (ДБЭ) [20, 126]. По разработанной НПО «Йодобром» технологии с его использованием можно получать как бром, так и раствор брома в ДБЭ. Последний может применяться в производстве антипиренов и многих полимерных органических материалов. Но высокая растворимость ДБЭ в рассоле исключает его промышленное использование из-за высокой степени экологической опасности [126].

Перспективным методом для извлечения брома из рассолов является ионообменный процесс [124, 126]. Разработка ионообменной технологии извлечения брома применительно к рассолам Знаменского месторождения впервые проводилась НПО «Йодобром» по заказу НПВФ «Брайн-сиб» (г. Иркутск) [20]. Извлечение брома из рассола осуществляли с использованием анионита АВ-17-8 в Cl-форме. Для десорбции брома в качестве десорбата использовали раствор NaOH. При поглощении брома щелочью в процессе десорбции образуется бромид-броматная смесь:



Подкисление полученной смеси соляной кислотой позволяет получить элементный бром:



При реализации процесса щелочной десорбции достигается концентрация брома в десорбирующем растворе $180\text{--}200 \text{ кг/м}^3$. Более эффективным десорбирующим реагентом может быть ДБЭ. При десорбции брома со смолы с его использованием можно получить раствор брома в ДБЭ с концентрацией не менее 1500 кг/м^3 с дальнейшим его использованием в оргсинтезе [126]. В этом случае ДБЭ не контактирует с исходным рассолом и ионообменная технология на стадии десорбции может быть использована в промышленном масштабе.

Кроме описанных способов десорбции брома с насыщенного ионита предлагается прямая десорбция брома водяным паром [127]. Образующуюся при конденсации паров суспензию брома и бромной воды разделяют, а жидкий бром направляют на ректификацию. Паровая десорбция брома позволяет упростить процесс по сравнению с химической десорбцией и в целом повысить эффективность ионообменного процесса.

Несмотря на ряд преимуществ, ионообменная технология имеет сложное аппаратное оформление в сравнении с технологией, основанной на паровой десорбции брома непосредственно из рассола, которая промышленно освоена для получения товарного брома [124].

Для промышленного опробования паровой десорбции брома из рассолов Знаменского месторождения в качестве окислителя Вг-иона использовали баллонный хлор:



На стадии десорбции брома паром химических превращений не происходит, а паровоздушная смесь, содержащая бром, хлор и пары воды, конденсируется с последующим разделением жидкого брома и бромной воды. После очистки жидкого брома от примесей хлора получают товарный бром марки А и Б. Степень извлечения брома составляет $95\text{--}97\%$ [124].

Рассол после удаления остатков активных форм брома и нейтрализации щелочным раствором карбамида используется в качестве сырья для выделения магния.

Результаты промышленных испытаний позволили НПВФ «Брайн-сиб» выполнить технико-экономическую оценку технологии. Технико-экономические расчеты показали целесообразность создания предприятия на основе использования предложенной технологии с производством 3000 т брома в год, что позволит в течение $1\text{--}2$ лет окупить капиталовложения на его строительство [20].

Однако существенным недостатком технологии является необходимость использования привозного баллонного хлора, что сопряжено со сложностями при его транспортировке, хранении и обеспечении экологической безопасности.

Для улучшения экологических, а также экономических показателей технологии специалистами ЗАО «Экостар-Наутех» разработана схема окисления бромид-ионов с использованием анодного хлора, полученного из исходного рассола в двухкамерном [128] или бездиафрагменном электролизе [129]. Перспективным процессом является получение хлора диафрагменным электролизом поваренной соли, а также раствора NaCl, образующегося после осаждения магния и кальция из рассола. Использование маточного рассола после соответствующей подготовки является наиболее экономичным процессом и позволяет производить, наряду с хлором, католит, используемый в процессе получения реагентов для осаждения кальция и магния.

Создана конструкция диафрагменного электролизера с целью обеспечения нужд производства [130] и осуществления дозированной подачи хлора для окисления Br-иона. Установки такого типа выполняются в виде модулей и могут работать как на привозной поваренной соли, так и с использованием маточного рассола. На рис. 5.2 приведен общий вид промышленного диафрагменного электролизера.

На рис. 5.3 дана принципиальная технологическая схема получения брома из природного хлоридного кальциево-магниевого рассола методом паровой десорбции с использованием анодного хлора для окисления бромид-ионов.

Данная схема перспективна в случае комплексной переработки рассолов, так как позволяет производить целый комплекс бромпродуктов, в частности LiBr, а также реагенты, используемые в технологическом процессе: растворы NaOH и содово-щелочную смесь, образующуюся при его карбонизации.



Рис. 5.2. Промышленный модуль получения хлора диафрагменным электролизом раствора поваренной соли.

Одновременное получение брома и бромида лития основано на взаимодействии предварительно очищенного от примесей литиевого концентрата и бромистоводородной кислоты. Для реализации взаимодействия используется ионообменный процесс на катионите КУ-2 в H⁺-форме:



Растворы бромистоводородной кислоты можно получать в рамках единой технологической схемы из смеси жидкого брома с бромной водой (рис. 5.3) в присутствии восстановителя. Наиболее приемлемыми восстановителями являются аммиак, гидразин, гидроксилан, карбамид и их производные. Ниже приводится реакция получения HBr с применением гидразина:



Экспериментальными исследованиями установлено, что оптимальная концентрация HBr при проведении реакции (5.6) должна находиться в пределах 2,0–2,5 М на литр [46]. В этом случае обеспечивается максимальная концентрация бромистого лития и наиболее полная десорбция лития (~99 %) с катионита. Ниже приводится принципиальная технологическая схема получения брома и бромида лития (рис. 5.3). Способ получения бромистого лития запатентован [131] и может использоваться в рамках комплексной переработки рассолов [132].

5.3. Производство оксида и хлорида магния с попутным получением карбоната кальция

Осаждение кальция и магния из рассолов хлоридного кальциевого типа целесообразно проводить после производства литиевого концентрата и брома. При этом, как указывалось в разделе 5.2, получение реагентов для осаждения CaCO₃ и Mg(OH)₂ осуществляют из маточного рассола, обогащенного хлоридом натрия, в процессе электролиза [130].

Осаждение магния и кальция из рассолов хлоридного кальциевого типа было осуществлено двумя путями: «коллективно» (1) с получением рассола, обогащенного NaCl, и осадка CaCO₃+Mg(OH)₂ и отдельно (2) с получением рассола CaCl₂, NaCl и осадка Mg(OH)₂.

Технологические схемы указанных процессов приведены на рис. 5.4. По способу 1 коллективный осадок после отделения от рассола подвергают переработке с получением товарных продуктов, для чего пульпу CaCO₃+Mg(OH)₂ (или Mg(OH)₂) подвергают карбонизации в присутствии концентрированного раствора хлорида кальция.

При этом протекает следующая реакция:



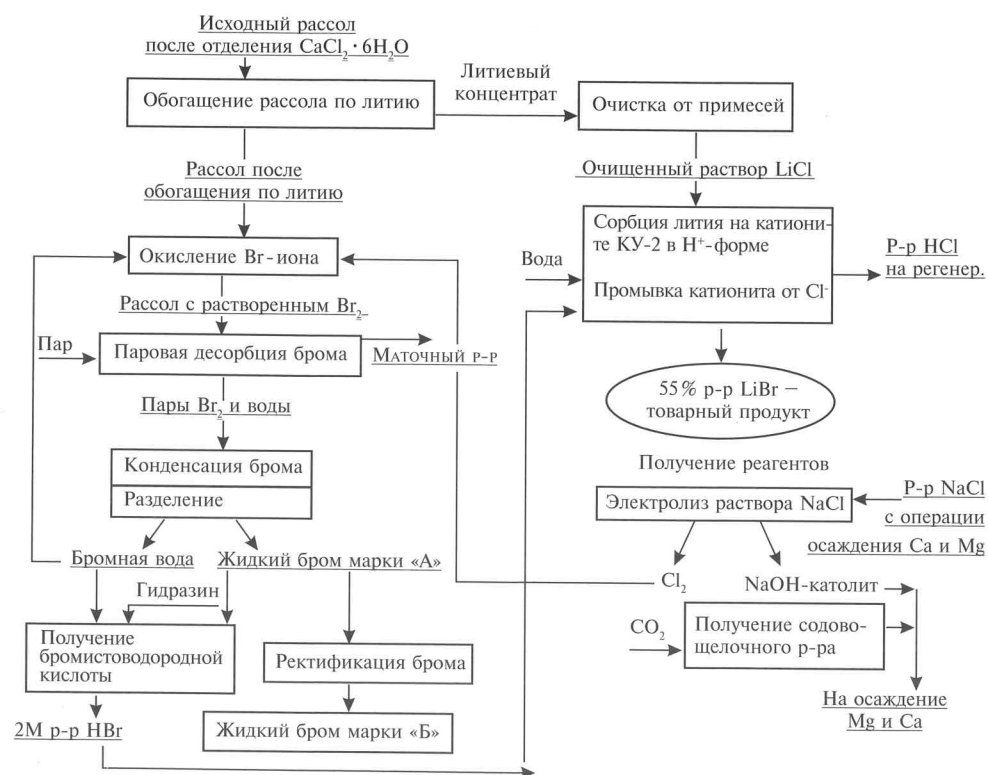


Рис. 5.3. Принципиальная технологическая схема получения брома и бромида лития, включающая передел получения хлора и католита диафрагменным электролизом раствора NaCl.

Преимуществом второго способа с отдельным осаждением магния является образование раствора CaCl_2 и NaCl, который после высаливания NaCl можно использовать в качестве реагента для получения не только CaCO_3 , но и гипохлорита кальция (рис. 5.4, способ 2), а также бромида и кристаллогидрата хлорида кальция. В этом способе карбонизацией осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ можно получить раствор хлорида магния при частичном осаждении CaCO_3 . Кристаллы NaCl после отделения используются для получения электролита, при электролизе которого получают реагенты (Cl_2 , NaOH, Na_2CO_3 , NaClO), используемые в технологическом цикле.

Получение магниевых продуктов с использованием «коллективного» осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$ (способ 1) или осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (способ 2) позволяет производить бишофит упариванием раствора хлорида магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также осаждать магнезию углекислую с использованием щелочно-содовой смеси:



Магнезия углекислая является сама по себе товарным продуктом, а также служит сырьем для получения оксида магния. Образовавшийся при ее прокаливании углекислый газ (реакция 5.10) используют в технологическом цикле для карбонизации пульпы (рис. 5.4).

$$t = 600 \pm 50^\circ \text{C}$$



Полученный при этом оксид магния имеет высокую чистоту и пользуется спросом на мировом рынке [98].

По способу 2 из рассола осаждается только часть CaCO_3 , равная стехиометрически необходимому количеству введенного CaCl_2 для перевода $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в MgCl_2 . От общего количества CaCl_2 в растворе это составляет ~40%. Остальное количество CaCl_2 используется для получения других кальциевых продуктов (см. разд. 5.4).

Магнезиальные вяжущие материалы, полученные с использованием оксида магния и раствора MgCl_2 (рис. 5.4), характеризуются повышенным содержанием активного MgO (до 95%) и могут использоваться как высокомарочные цементы [100].

Образовавшийся по реакции 5.8 раствор хлорида магния является также сырьем для получения металлического магния и широко используется для этой цели как отечественным предприятием в Соликамске, так и в мировой практике (Большое соленое озеро, США) [98].

Оксид магния востребован в металлургической промышленности (см. гл. 3). Его производство может повысить экономическую эффективность комплексной технологии переработки рассолов [122].

В России оксид магния получают только прокаливанием минерала магнезита, в результате чего продукт содержит большое количество примесей [98] и не может быть использован для получения специальных сортов керамики и синтеза других новых материалов, требующих повышенной чистоты. Попутное получение карбоната кальция в едином технологическом цикле при использовании любого из указанных на рис. 5.4 способов позволяет производить еще один востребованный на мировом рынке продукт — precipitated calcium carbonate, который в России также не производится [98].

Получение реагентов. Как следует из раздела 5.3, при осаждении магния любым из приведенных способов образуется маточный раствор, обогащенный хлоридом натрия. После его доочистки от примесей Mg^{2+} и Ca^{2+} раствор хлорида натрия подвергают электролизу с получением хлора и католита — раствора NaOH, которые используются для получения реагентов, используемых в технологическом процессе. Католит используется для получения содового раствора, применяемого для осаждения кальция и магнезии углекислой; хлор применяется не только на операции окисления бромид-иона (реакция 5.3), но и для получения соляной кислоты и гипохлорита натрия, как будет показано в разделе 5.4.2.

Кроме того, раствор хлорида кальция, произведенный в результате высаливания NaCl (рис. 5.4), является прекрасным реагентом для получения таких кальциевых продуктов, как бромид и гипохлорит кальция, в единой технологической схеме.

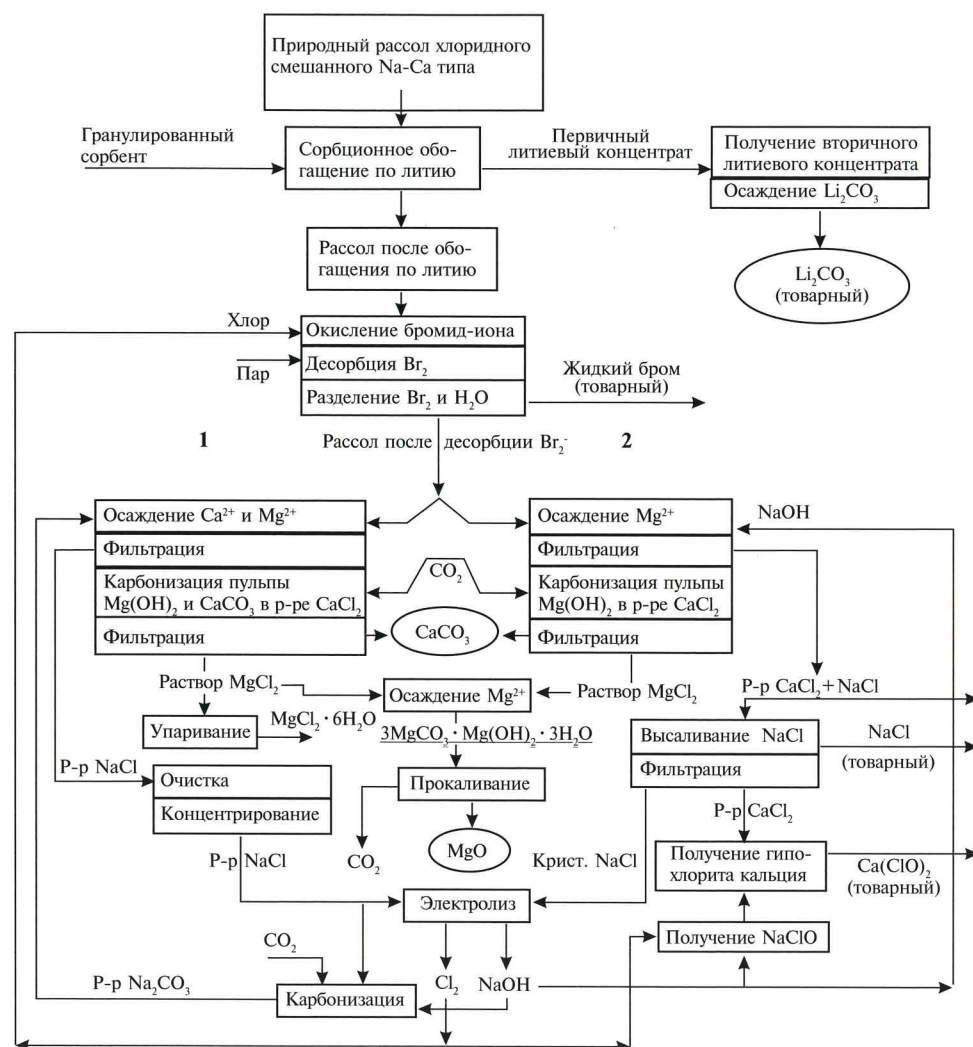
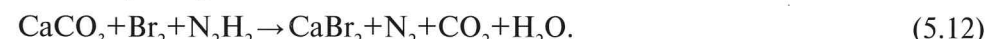


Рис. 5.4. Технологическая схема получения оксида магния с попутным осаждением карбоната кальция, а также получением реагентов и товарных продуктов.

5.4. Получение кальциевых продуктов

5.4.1. Получение бромида кальция из рассола после осаждения магния

Бромид кальция из рассола можно получать двумя способами: из осажженного CaCO₃ и из раствора CaCl₂. Из осажженного карбоната кальция CaBr₂ получали путем бромирования пульпы, карбоната кальция и гидразина (восстановителя), используя элементный бром и бромную воду [133]. Реакция получения бромида кальция описывается ниже следующими реакциями:

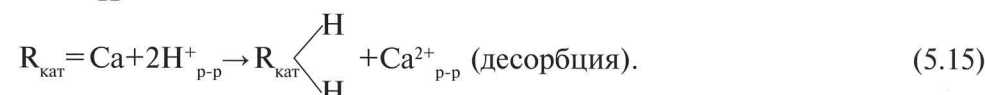
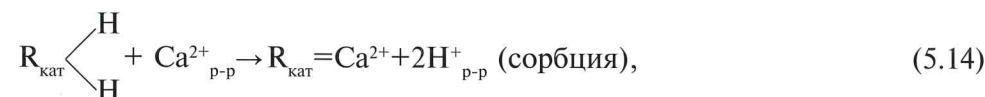


Товарным продуктом может служить как раствор бромида кальция, содержащий не менее 52% CaBr₂, так и его кристаллогидрат CaBr₂ · 2H₂O. Бромид кальция, полученный из осажженного карбоната кальция, отличается повышенной чистотой и практически не содержит хлора (≤0,1%).

Наиболее экономичным способом получения бромида кальция является ионообменная конверсия раствора хлорида кальция, полученного из рассола, в раствор CaBr₂. Процесс основан на сорбции ионов кальция катионитом КУ-2-8 чс и в H⁺-форме с последующей десорбцией его бромистоводородной кислотой. Раствор бромистоводородной кислоты получали взаимодействием элементного брома с водным раствором восстановителя — гидразина (реакция 5.7). В результате взаимодействия образуется HBr и газообразный азот. Синтез проводили при комнатной температуре без избытка реагентов до полного обесцвечивания реакционной смеси, что свидетельствует об окончании реакции. Ниже приводится реакция указанного взаимодействия:



По аналогии с получением бромида лития [131] ионообменный процесс описывается следующими реакциями:



Реакцию ионного обмена осуществляли в динамических условиях до полного насыщения катионита кальцием при различных скоростях пропускания раствора CaCl₂ и определения высоты зоны массопередачи. Насыщенный катионит отмывали от Cl⁻-иона деминерализованной водой.

Десорбцию ионов кальция с катионита вели в три ступени растворами HBr , моделируя противоточный процесс [46]. Экспериментально установлено, что при оптимальной концентрации HBr в десорбирующих растворах обеспечивается наиболее полная (~99%) десорбция кальция с катионита и достигается максимальная концентрация CaBr_2 в десорбате.

На рис. 5.5 приведена принципиальная технологическая схема получения брома совместно с бромидом кальция. Этот способ получения бромистого кальция является менее энергоемким по сравнению с получением CaBr_2 из осажженного карбоната кальция.

Комбинированная схема получения брома и бромистого кальция из рассола позволит существенно снизить себестоимость производимых продуктов по сравнению с получением CaBr_2 из осажженного карбоната кальция.

В настоящее время наиболее широко бромид кальция применяется за рубежом в производстве тяжелых буровых растворов, которые востребованы в больших объемах компаниями по добыче нефти и газа. В России бромид кальция не производится [98], хотя имеются разработки по получению буровых растворов нового поколения с его использованием [134].

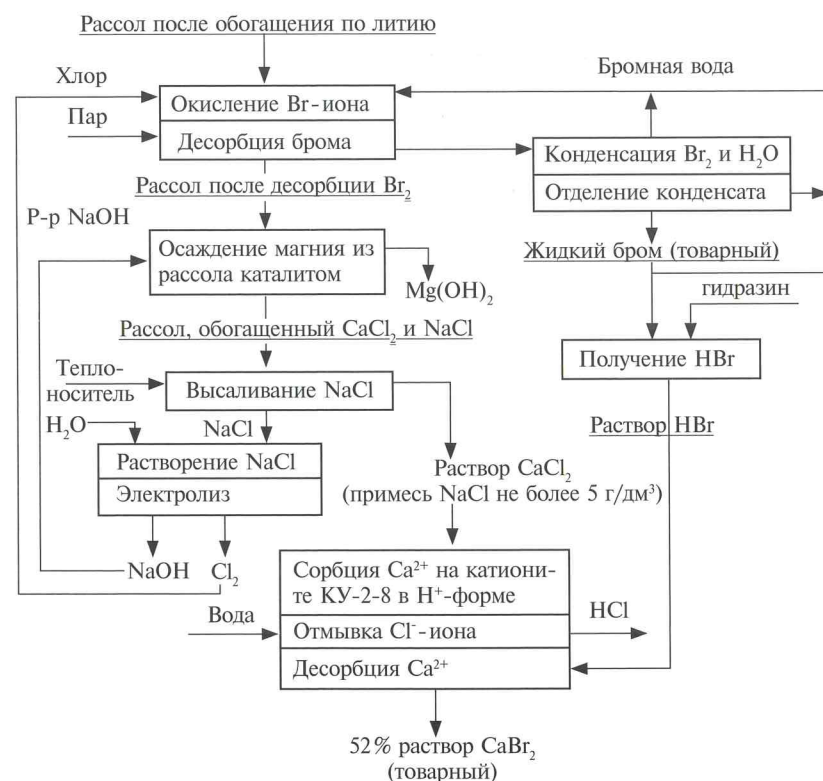


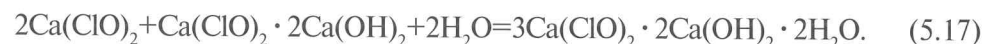
Рис. 5.5. Технологическая схема получения брома и бромистого кальция из рассола.

5.4.2. Получение гипохлорита кальция из рассола после осаждения магния

Наиболее распространенным способом получения гипохлорита кальция является хлорирование пульпы гидроксида кальция электролизным хлором [135]. Пульпу гидроксида кальция получают из природного известняка после его прокаливания. Наиболее эффективно этот способ может использоваться с применением осажженного из рассола CaCO_3 после его прокаливания с получением оксида кальция, причем температура прокаливании на 150–200°C ниже, чем для природного известняка. Кроме того, осажженный карбонат кальция не содержит вредных примесей кремния и железа. Реакция образования гипохлорита кальция при хлорировании известкового молока протекает следующим образом:



Одновременно с образованием нейтрального гипохлорита кальция происходит образование основных солей. Так, одной из возможных реакций может быть образование двух третей основного гипохлорита кальция:



Гипохлорит кальция, полученный по описанному способу, трудно фильтруется и всегда содержит примеси основных солей кальция. Отсюда содержание активного хлора в его составе не превышает 45,0% [135].

Для улучшения фильтруемости осадка и увеличения содержания активного хлора в гипохлорите кальция при получении нейтрального гипохлорита кальция в известных способах предлагается вводить гидроксид натрия в смеси с другими компонентами, например CaCl_2 [135]. При хлорировании таких смесей образуется гипохлорит натрия, который при взаимодействии с известковым молоком образует нейтральный гипохлорит кальция:



При проведении реакции 5.18 гипохлорит кальция выпадает в твердую фазу в виде тригидрата $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который хорошо отделяется от жидкой фазы.

Для получения нейтрального гипохлорита кальция из рассола в работе [99] предлагается использовать в качестве кальциевого реагента рассол, обогащенный CaCl_2 (см. рис. 5.4). Как следует из рис. 5.4 (вариант 2), в маточном рассоле после осаждения магния образуется смесь хлоридов кальция и натрия. После высаливания NaCl и его отделения раствор хлорида кальция может использоваться при обменном взаимодействии с гипохлоритом натрия с образованием нейтрального гипохлорита кальция (реакция 5.19):



Синтез гипохлорита натрия осуществляли из католита (раствора NaOH) и хлора, получаемых электролизом, раствора хлорида натрия с последующим их взаимодействием путем эжектирования хлора в раствор NaOH (см. рис. 5.4).

При соотношении $\text{CaCl}_2:\text{NaClO}$, равном 1:2, весь хлорид кальция переходит в нейтральный гипохлорит, значительная часть которого выпадает в осадок. Осадок отделяют от маточного раствора. Для высаливания хлорида натрия из маточного раствора с ионным составом: Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , ClO^- вводят кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или концентрированный раствор CaCl_2 . Кристаллы NaCl отделяют от раствора и направляют на получение NaClO. Раствор после отделения NaCl, содержащий в качестве основы CaCl_2 , а в качестве примесей Na^+ , ClO^- возвращают на обменное взаимодействие с NaClO. Для более полного осаждения $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и более высокого содержания активного хлора в продукте использовали концентрированные растворы CaCl_2 и NaClO. Последний производят при хлорировании высококонцентрированного раствора NaOH, полученного мембранным электролизом NaCl [136]. Гипохлорит кальция (реакция 5.18) после его отделения от раствора, высушивали при $T=80-85^\circ\text{C}$. Полученный нейтральный гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ имеет содержание активного хлора до 70% (определение активного хлора проводили по ГОСТу 25263-82).

На рис. 5.6 приводится технологическая схема получения гипохлорита кальция из рассола после осаждения гидроксида магния, на которой показано, что все процессы получения кальциевых продуктов из рассолов могут осуществляться с использованием раствора хлорида кальция и реагентов, полученных из рассола после осаждения магния, что позволяет расширить ассортимент выпускаемой продукции, а технологию реализовать в безотходном варианте [132].

5.4.3. Получение хлорида и гипохлорита кальция из кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Климатические условия региона и современное состояние хладотехники позволяют проводить охлаждение пересыщенных по хлориду кальция растворов в широком диапазоне температур и выделять из рассола до 60% CaCl_2 от его содержания в природном глубинном рассоле. Это, в свою очередь, позволяет искусственным путем осуществлять производство кристаллогидрата CaCl_2 из рассолов, обогащенных CaCl_2 . Кристаллогидрат CaCl_2 с примесью MgCl_2 является сырьем многоцелевого назначения. В частности, он может быть использован для получения гранулированного хлорида кальция, магния.

Первоначально кристаллогидраты $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с примесью $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ нагревают до $\sim 110^\circ\text{C}$ (до плавления) и гранулируют путем частичного термообезвоживания в вакууме при $t=145-149^\circ\text{C}$. Полученный расплав охлаждают на металлической поверхности с получением гранулированного материала с содержанием воды в его составе ~ 3 моля

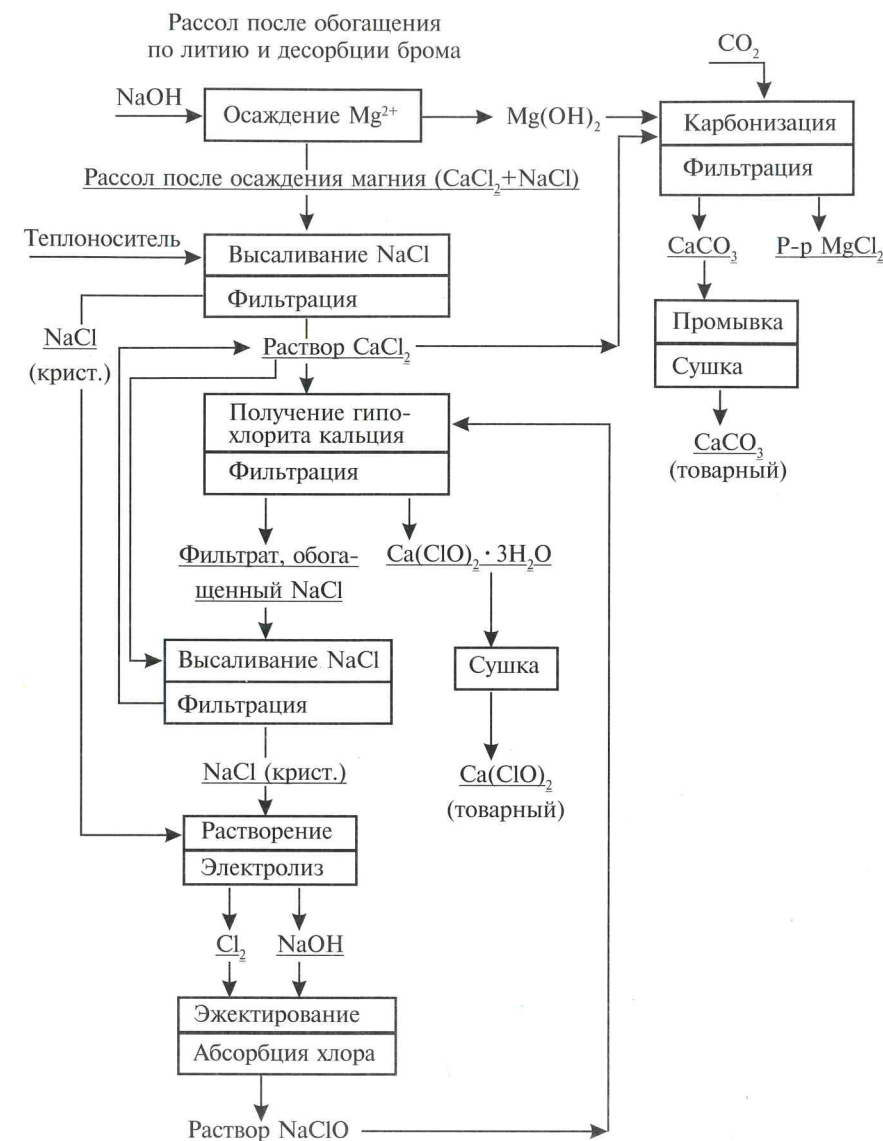


Рис. 5.6. Технологическая схема получения гипохлорита кальция из рассола после осаждения гидроксида магния.

на моль CaCl_2 [137]. Принципиальная технологическая схема получения гранулированного хлорида кальция и магния представлена на рис. 5.7.

Гранулированный материал представляет собой смесь кристаллогидратов $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Технология получения гранулированного хлорида кальция, магния защищена патентом РФ [137] и опробована в опытно-промышленных условиях на установ-

ке ЗАО «ТехРас» (г. Иркутск). Полученный материал обладает уникальными противогололедными свойствами для дорожных покрытий. Он расплавляет лед, поверхность дороги становится шероховатой и легко поддается очистке ото льда (см. гл. 3). Он не оказывает разрушающего действия на дорожные покрытия, практически не оказывает коррозионного воздействия на металлы, экологически безопасен. Имеется санитарно-эпидемиологическое заключение на получение гранулированного хлорида кальция, магния — противогололедного материала «Айсбрейк» (№ 0165201 от 15.08.05), производство которого осуществлено ЗАО «ТехРас». В России, как уже указывалось, хлорид кальция производится путем взаимодействия известняка с соляной кислотой с последующим его гранулированием [98].

Очевидно, что цены на производство противогололедного материала с использованием кристаллогидратов кальция и магния, выделенных из природного рассола, могут оказаться многократно ниже существующих цен.



Рис. 5.7. Технологическая схема получения гранулированного хлорида кальция, магния из кристаллогидратов.

Осадок кристаллогидратов CaCl_2 и MgCl_2 является также сырьем для получения гипохлорита кальция, так как практически не содержит вредных для процесса получения $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ примесей за исключением небольших количеств ($\leq 5\%$) MgCl_2 . Присутствие последнего снижает содержание активного хлора в товарном продукте, а также ухудшает фильтрационную способность осадка. Для удаления магния из рассола (см. рис. 5.4) требуется большое количество реагента (NaOH) и отделение объемных осадков $\text{Mg}(\text{OH})_2$. При использовании кристаллогидрата хлорида Ca с примесью MgCl_2 операцию очистки от магния можно осуществить безреагентным способом. При кратковременной выдержке кристаллогидрата в небольшом количестве воды ($\text{Ж:Т}=0,25:1$) с температурой $40 \pm 5^\circ\text{C}$ с последующим его центрифугированием можно снизить содержание MgCl_2 в осадке до $\sim 0,8\%^2$. Это достигается за счет перехода основного количества MgCl_2 из осадка в насыщенный раствор CaCl_2 , образующегося при обработке водой в заданном соотношении. Ступенчато-противоточная порционная промывка осадка насыщенным раствором CaCl_2 обеспечивает более глубокое удаление MgCl_2 .

Способ получения нейтрального гипохлорита кальция из рассола Знаменского месторождения и гипохлорита натрия опробован на предприятии «Усольехимпром» (Иркутская область).

Использование центрифугирования кристаллогидрата кальция, магния позволяет существенно упростить технологию получения гипохлорита кальция (рис. 5.8). Из сравнения технологических схем получения гипохлорита кальция непосредственно из рассола (см. рис. 5.6) и из предварительно выделяемого из рассола кристаллогидрата CaCl_2 с примесью кристаллогидрата MgCl_2 очевидно преимущество последней.

Нейтральный гипохлорит кальция может длительно храниться без доступа воздуха. Являясь сильным окислителем, гипохлорит кальция обладает отбеливающими и обеззараживающими свойствами и имеет большой спрос на мировом рынке, особенно для дезинфекции бытовых стоков и питьевых вод, а также для обезвреживания цианид- и роданидсодержащих жидких отходов золотоизвлекательных фабрик (см. гл. 3) [98].

Кроме отмеченных областей применения, следует указать на широкие перспективы использования кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве сырья для получения металлического кальция. После очистки от магния растворы хлорида кальция являются практически идеальным сырьем для получения металла методом электролиза. Электролитом служит расплав солей (CaCl_2 — 85% и KCl — 15%). Электролиз проводят при температуре $650\text{--}715^\circ\text{C}$ [138].

² Отчет «Проверка возможности получения нейтрального гипохлорита кальция, путем обменной реакции раствора гипохлорита натрия и раствора хлористого кальция, полученного из рассола Знаменского месторождения» / Е.А. Иванова, Е.Р. Чернышова, Т.А. Соломина, Л.В. Шаипова. Усолье-Сибирское, 2012. Отчет выполнен по заказу ЗАО «ТехРас» (г. Иркутск).

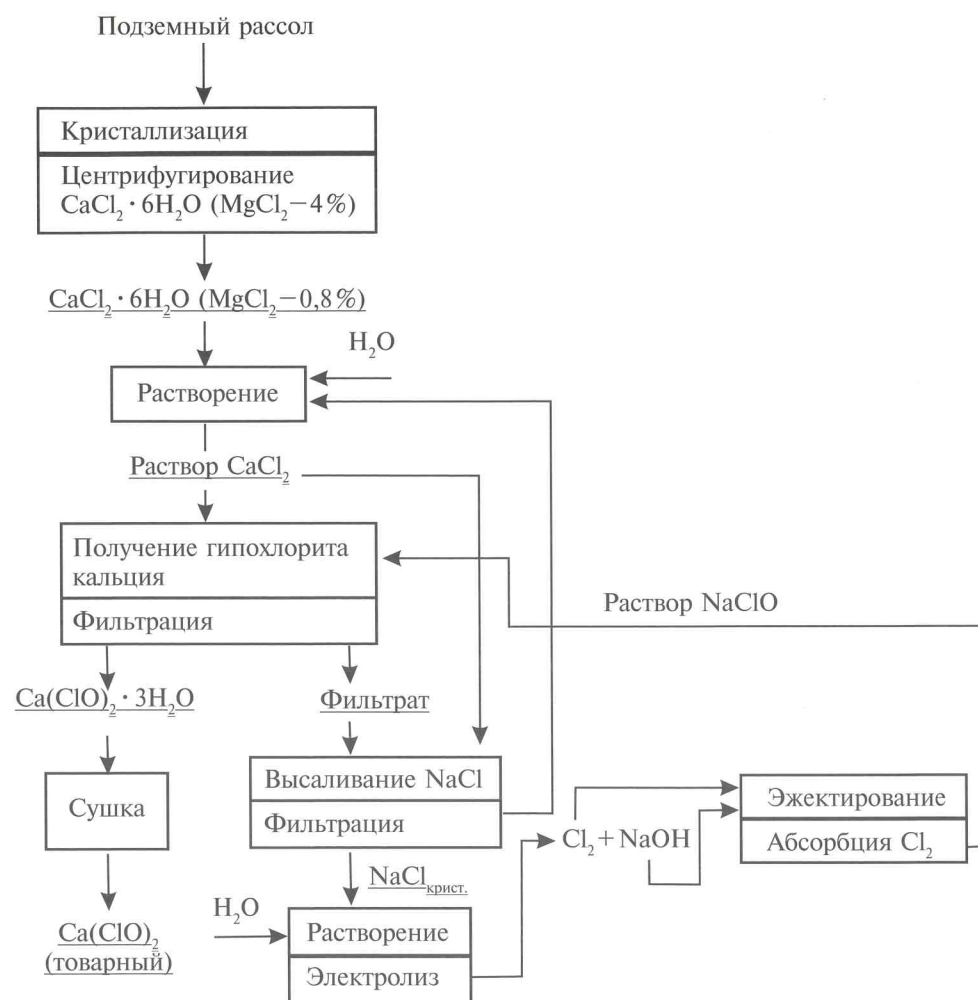


Рис. 5.8. Технологическая схема получения гипохлорита кальция из кристаллогидратов кальция и магния.

5.4.4. Утилизация промышленных стоков

На основании проведенных исследований показана возможность полной переработки рассолов хлоридного кальциевого типа с расширением ассортимента получаемой продукции за счет кальциевых продуктов. Кроме того, как показано в разделе 5.4.1, основные реагенты для реализации технологии получают из маточного рассола, обогащенного NaCl, после выделения основных компонентов: хлора, раствора NaOH, содово-щелочного раствора, соляной кислоты, гипохлорита натрия, раствора хлорида кальция. Часть маточного раствора может использоваться для получения основы буровых растворов, объем которых

повышается с увеличением масштабов бурения на территории Сибирской платформы [134]. Таким образом, комплексную переработку рассолов хлоридного кальциевого типа возможно осуществлять в полностью замкнутом технологическом цикле [132].

С учетом того, что объемы производимых кальциевых продуктов существенно выше объемов литиевых, бромных и магниевых продуктов, вместе взятых (см. табл. 2.3), большие количества получаемых кальциевых продуктов могут оказаться не востребованными при современном уровне производства в России. Однако имеются технические решения по реальной возможности добычи глубокозалегающих рассолов с одновременным закачиванием в подземные горизонты неиспользуемых объемов рассола (см. гл. 2, разд. 2.5). Это позволяет, во-первых, отбирать и использовать необходимые объемы маточных рассолов для технологической переработки, во-вторых, утилизировать часть получаемого отработанного (маточного) рассола, обогащенного кальцием, для получения основы буровых растворов (см. рис. 5.4, способ 2). Захоронение оставшейся части отработанного рассола в подземные горизонты позволяет решить экологические проблемы при освоении нового вида сырья. Кроме того, маточный раствор можно использовать в качестве теплоносителя для термостатирования лифтовых колонн при бурении глубоких скважин с целью защиты от выпадения солей кальция [91, 94].

5.4.5. Технологическая схема комплексной переработки рассолов хлоридного кальциевого типа

На основании выполненных исследований разработана безотходная технология комплексной переработки рассолов хлоридного кальциевого типа [132]. На рис. 5.9 приведена блок-схема расширенного производства товарной продукции с использованием необходимых реагентов, получаемых в рамках технологии замкнутого технологического цикла, и утилизацией промышленных стоков в подземные коллекторы. Разработанные технологические процессы обеспечивают экологическую безопасность, так как вредные выбросы в атмосферу отсутствуют на всех переделах технологии. Химическое предприятие, организованное на базе разработанной технологии комплексной переработки рассолов хлоридного кальциевого типа, позволит осуществить полную утилизацию солей, присутствующих в рассоле. Наряду с литиевыми продуктами, последовательно или параллельно можно получать ценные продукты, такие как бром, бромиды лития и кальция, оксид магния, а также крупнотоннажные продукты — противогололедный материал на основе хлоридов кальция и магния (ПХКМ), комплексные литийсодержащие фтористые соли (LiF , MgF_2 , CaF_2), магниезальские вяжущие материалы с наполнителями в виде магниесодержащих минералов, отходов производства в виде пылей и шлаков [100], которые составляют основу буровых и тампонажных растворов [46, 134].

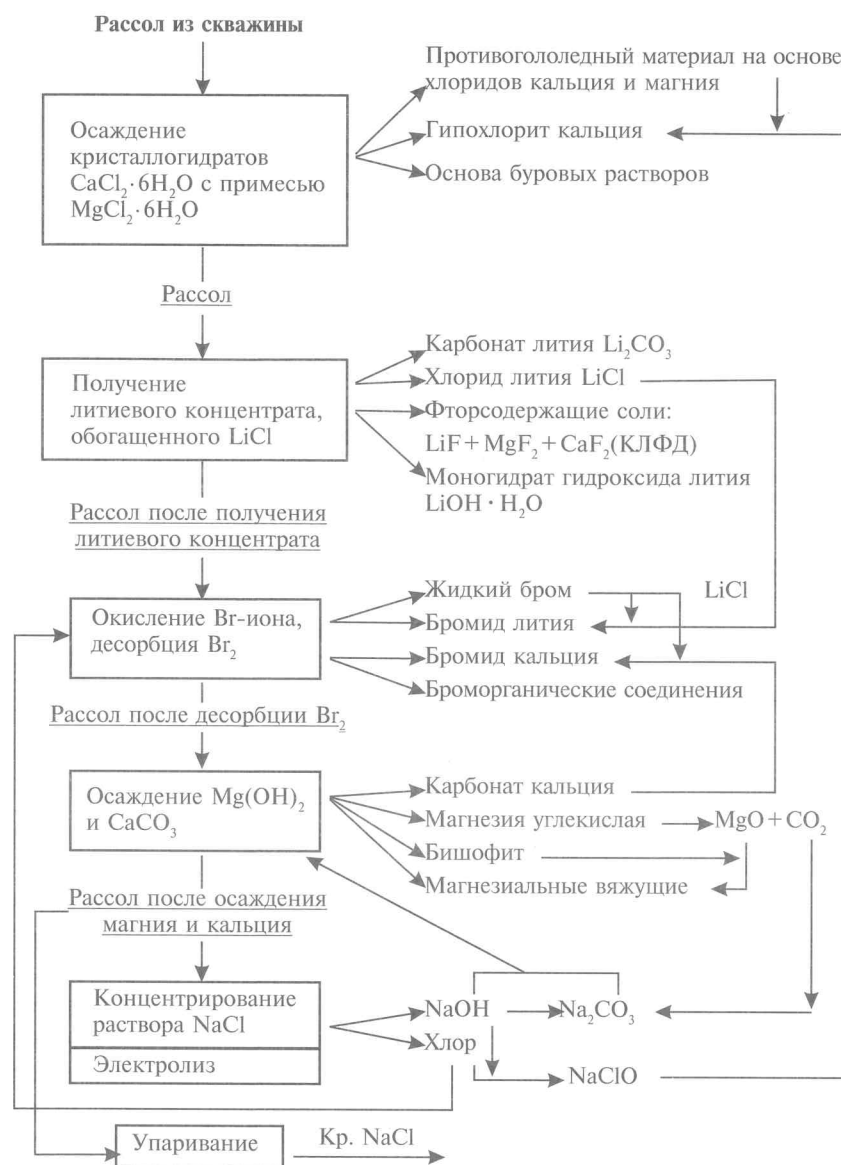


Рис. 5.9. Блок-схема расширенного производства товарной продукции с использованием реагентов, полученных из рассолов хлоридного кальциевого типа.

5.4.6. Экономическая целесообразность организации химического производства по комплексной переработке рассолов хлоридного кальциевого типа

Учитывая поликомпонентный состав рассола, экономические показатели производства литиевой продукции можно существенно повысить за счет организации попутных производств товарных продуктов.

Инновационные технологические решения безопасной добычи рассолов хлоридного кальциевого типа и их переработки, рассмотренные в главах 4 и 5, прошли всестороннюю апробацию на примере использования рассолов Знаменского месторождения и подтвердили экономические и экологические преимущества гидроминерального литиеносного сырья в сравнении с горнорудным (сподумен, лепидолит) сырьем [139, 140].

Большинство отечественных месторождений сподумена имеют низкое содержание лития и нуждаются в обогащении. Необходимо отметить, что сподуменовые концентраты являлись единственным сырьевым источником для получения литиевых продуктов до 90-х годов прошлого столетия.

Для бедного по литию горнорудного сырья разработана технология вскрытия сподуменовой руды без предварительного обогащения [140]. В результате упрощения существующей известковой технологии разработан способ известково-содового вскрытия руды, что позволило исключить операцию упаривания растворов после выщелачивания спеков, а также одновременно с литием извлекать алюминий. Продуктами разработанной технологии являются двойной гидроксид алюминия, лития $\text{LiOH} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и цемент, полученный из отходов литиевого производства. Из осажженного гидроалюмината лития можно получить как карбонат лития, так и моногидрат гидроксида лития [46].

Однако получение литиевых продуктов и по упрощенной технологии не исключает дорогостоящей операции спекания шихты (руда+известняк+сода).

Выполнена сравнительная оценка экономических показателей при организации производства по комплексной переработке литиеносного сырья — гидроминерального и рудного [139]. Указанные виды сырья имеют следующий состав: 1) рассол хлоридного кальциевого типа Ковыктинского месторождения (Иркутская область), (кг/м^3): LiCl — 2,4 ($\text{Li}=0,4$); NaCl — 15; MgCl_2 — 115; CaCl_2 — 330; Br — 9; 2) сподуменовая руда Ташелгинского месторождения (Алтайский край), (%): Li_2O — 0,82 ($\text{Li}=0,38$); Na_2O — 3,9; K_2O — 1,96; Al_2O_3 — 15,9; SiO_2 — 77,33. В таблице 5.2 приведены показатели экономической эффективности комплексной переработки двух типов литиеносного сырья. Объемы перерабатываемого сырья имеют равные содержания лития.

Следует отметить, что при выпуске одной литиевой продукции из указанных видов сырья не удастся вывести производство на полную окупаемость. Основу эффективности составляет вспомогательная продукция. Но если в случае производства литиевой продукции из рассола ее доля составляет по стоимости 48 %, то при использовании рудного сырья она соответствует 17%. Использование гидроминерального сырья позволяет значительно уменьшить риски, связанные с падением спроса на вспомогательную продукцию. Комплексность извлечения полезных компонентов из рассолов позволяет в дополне-

ние к литиевой продукции и противогололедному материалу получать большой ассортимент попутной продукции: чистый бром, бромиды лития и кальция, магниевые и кальцевые продукты высокого качества, магнезиальный цемент, в то время как при переработке рудного сырья попутная продукция ограничивается цементом. При падении спроса на цемент, доля которого в выпускаемой продукции составляет 83 %, происходит весьма существенное уменьшение рентабельности производства, вплоть до убыточности, причем уменьшение объема производства цемента автоматически связано с вынужденным уменьшением объема выпускаемой литиевой продукции.

При сопоставимом показателе чистого дисконтированного дохода капитальные затраты на реализацию проекта комплексной переработки рассолов в 1,8 раза ниже, а годовые операционные издержки в 1,6 раза ниже в сравнении с переработкой сподуменовой руды (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Экономические показатели проектов переработки литиеносного гидроминерального и сподуменового сырья

Показатели	Рассол	Сподуменовая руда
Годовой объем добычи сырья: рассол (тыс. м³); руда (тыс. т)	3800	400
Годовой объем выпуска продукции (тыс. т): противогололедный материал карбонат лития технический литийсодержащие фтористые соли моногидрат гидроксида лития цемент	400 3,6 11,06 — —	7,9 920
Годовой объем реализованной продукции, млн руб., в том числе литиевой продукции	3083 1483	4429 748
Капитальные затраты, млн руб.	1365	2409
Годовые операционные издержки, млн руб.	761	1210,5
Среднегодовая чистая прибыль, млн руб.	1751	2450
Чистый дисконтированный доход проекта, млн руб.	7605	7998
Внутренняя норма доходности проекта, %	116	81,9
Срок окупаемости проекта, лет	2,5	2,7

Из вышеизложенного очевидно, что организация производства на базе гидроминерального сырья, основанная на его комплексной переработке, способствует росту устойчивости бизнеса. Гибкость технологии комплексной переработки рассолов и широкий ассортимент товарной продукции позволяют осуществлять последовательно-параллельное извлечение полезных компонентов по мере готовности отдельных узлов проекта, а также производить реорганизацию производства в соответствии с изменениями рыночного спроса на получаемую продукцию.

С учетом экономических показателей и тенденций мировых производителей литиевой продукции перспективы производства первичных литиевых продуктов в России следует связывать с вовлечением в производство гидроминеральных сырьевых источников, технология переработки которых уже готова к промышленному освоению.

5.5. Перспективы организации химико-металлургического комплекса на базе рассолов хлоридного кальциевого типа

Если рассматривать технологию комплексной переработки литиеносных рассолов хлоридного кальциевого типа в целом, то ~80 % первичных продуктов представляют собой хлориды лития, магния и кальция, которые могут служить сырьем для получения соответствующих металлов и их сплавов [138, 141, 142]. С учетом этого комплексную переработку рассолов хлоридного кальциевого типа можно реализовать созданием химико-металлургического производственного комплекса на месторождении поликомпонентного рассола (рис. 5.10).

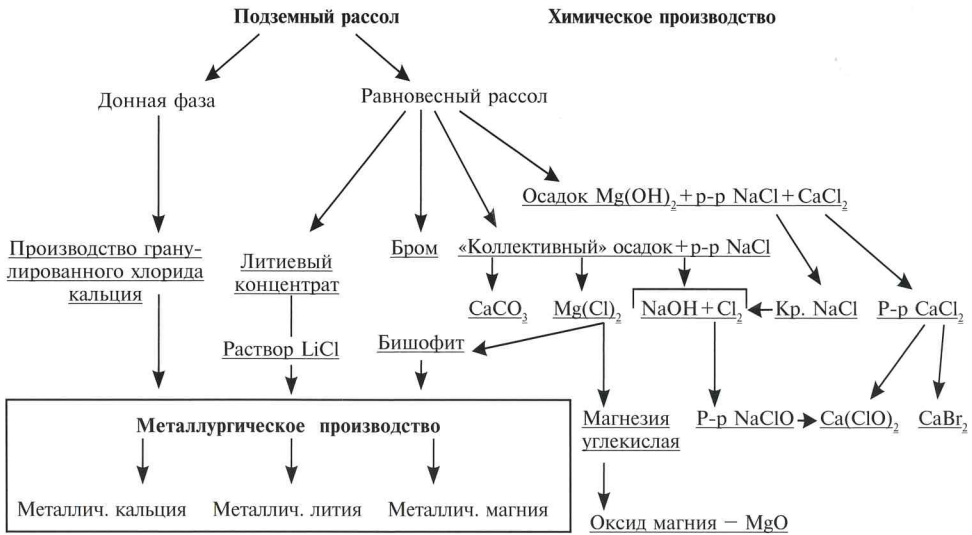


Рис. 5.10. Перспективная схема организации химико-металлургического комплекса для переработки рассолов хлоридного кальциевого типа.

Из производимой в рамках химико-металлургического комплекса литевой и попутной продукции можно получать соли и материалы, востребованные в различных областях для новой техники. На рис. 5.11 показан возможный ассортимент перспективной продукции из рассолов хлоридного кальциевого типа.

Из приведенного ассортимента следует, что организация химико-металлургического комплекса позволит получать продукты, востребованные в космической и военной технике, химической, металлургической, алюминиевой, строительной, золотодобывающей отраслях промышленности, а также в сельском хозяйстве, в органическом синтезе, в холодильной технике и других отраслях.

Данный аспект переработки рассолов рассматривается впервые, и вопрос, каким путем перерабатывать это уникальное гидроминеральное сырье многоцелевого назначения, необходимо решать с точки зрения экономической целесообразности и востребованных объемов получаемых продуктов на отечественном и мировом рынке.



Рис. 5.11. Получаемые соединения и материалы с их использованием при переработке рассолов хлоридного кальциевого типа.

ГЛАВА 6. АДАПТАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАССОЛОВ ХЛОРИДНОГО КАЛЬЦИЕВОГО ТИПА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К РАССОЛАМ СМЕШАННОГО СОСТАВА ТУНГУССКОГО И ОЛЕНЁКСКОГО АРТЕЗИАНСКИХ БАССЕЙНОВ

6.1. Характеристика рассолов Тунгусского и Оленёкского артезианских бассейнов и применимость разработанной технологии при их комплексной переработке

В пределах Сибирской платформы (ТБ, ЯБ и ОБ) распространены рассолы, отличающиеся по солевому составу от глубокозалегающих рассолов Ангаро-Ленского артезианского бассейна по содержанию в их составе хлорида натрия. Большинство месторождений, относящихся к хлоридным рассолам смешанного типа, приурочено к нефтяным залежам [17], поэтому наличие рассолов смешанного типа на территории Сибирской платформы используется геологами в качестве одного из признаков нахождения углеводородного сырья при поиске нефти и газа. Рассолы смешанного типа в выявленных перспективных гидрогеохимических зонах, как правило, содержат растворенные газы и органические примеси, концентрация которых позволяет обнаружить залежи углеводородного сырья. Для оценки перспективности нефтегазоносности региона разработаны критерии, основанные на выявлении зон залегания хлоридных рассолов смешанного Na-Ca типа. Такие зоны оцениваются геологами как зоны высокой категории перспектив поиска на нефть и газ [17].

Поскольку химический состав пластовых рассолов хлоридного смешанного Na-Ca типа как самостоятельных месторождений, так и приуроченных к нефтяным залежам практически идентичен, в настоящей главе будет рассмотрена единая концепция их переработки. В таблице 6.1 приведен состав пластовых рассолов различных месторождений ТБ и ОБ.

Как следует из таблицы 6.1, хлоридные рассолы смешанного Na-Ca типа обогащены хлоридом натрия, содержание которого находится в пределах 25–40% относительно общей минерализации. Критерий R для пластовых рассолов такого типа соответствует 190–310. Как показано в главе 4, при сорбционном обогащении по литию (см. табл. 4.5) рассолов указанного типа получены первичные литиевые концентраты, содержащие хлорид лития от 5,9 до 7,1 г/дм³, а после очистки их от примесей магния и кальция с использованием карбоната лития его содержание повышается до 8 г/дм³ (см. табл. 4.6).

Состав пластовых рассолов Тунгусского и Оленёкского артезианских бассейнов

Примечание. $R = C_{Ca+Mg}/C_{Li}$.

[illegible]

6.2. Перспективы организации совместного нефтедобывающего и перерабатывающего рассолы предприятия

В этом случае учитываются также потребности региона в остродефицитных химических продуктах (карбонат лития, бромид кальция, ок-

сид магния, гипохлорит кальция). Представленный вариант технологии не требует привозных реагентов (кроме небольших количеств восстановителей для получения бромида кальция).

Несмотря на имеющиеся возможности комплексной переработки рассолов смешанного Na-Ca типа в составе объединенного химического и нефтедобывающего производства, показанных еще в 1991 г. в концепции академика АН СССР В.С. Суркова [17], серьезных решений в этом направлении до настоящего времени не принято.

Использование рассолов ТБ долгие годы не могло реализоваться, несмотря на богатый ресурсный потенциал [17]. Это, прежде всего, связано с отсутствием оценки запасов рассолов и необходимой инфраструктуры в малообжитых районах распространения рассолов, а также с недостатком природоохранных мероприятий. В настоящее время появилась реальная возможность опробования разработанной технологии на нефтедобывающем предприятии, осуществляющем бурение на Куюмбинском месторождении нефти [144]. При наличии самостоятельной рассольной скважины вблизи от залежей нефти можно организовать опытное предприятие по переработке хлоридных рассолов смешанного натриево-кальциевого типа (рис. 6.2).

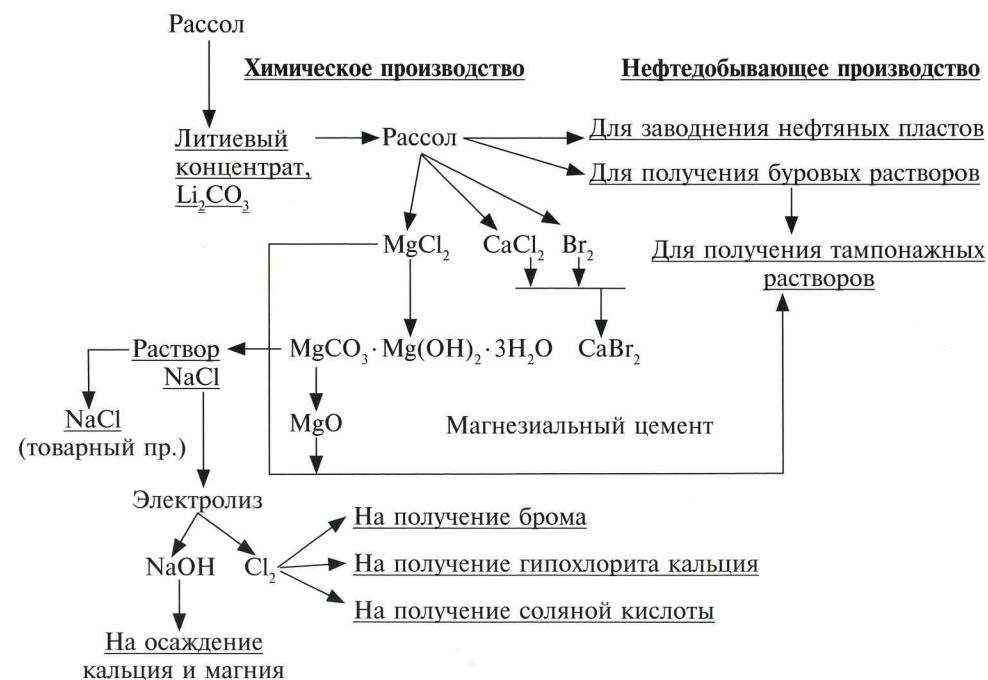


Рис. 6.2. Принципиальная схема совмещенного нефтедобывающего и перерабатывающего производства.

6.3. Концепция переработки рассолов, добываемых попутно с полезными ископаемыми

6.3.1. Перспективы переработки дренажных рассолов кимберлитовой трубки Удачная (Оленёкский артезианский бассейн)

Как правило, все рассолы, добываемые вместе с полезными ископаемыми, обеднены по содержанию лития в сравнении с пластовыми (ср. 6 и 7 в табл. 6.1). Однако рассолы трубки Удачная, дренируемые алмазодобывающим карьером, по величине минерализации и содержанию лития идентичны подземным водам вмещающих осадочных толщ. В настоящее время концентрация хлорида лития в их составе достигает $0,95 \text{ г/дм}^3$ ($0,16 \text{ мг Li/дм}^3$) [22]. Впервые опробование селективного извлечения лития из дренажных рассолов было осуществлено в 1991 г. с использованием гранулированного сорбента на основе ДГАЛ-Cl [145]. Емкость сорбента по литию, установленная в статических условиях, составила $\sim 7 \text{ мг Li/г}$. Рабочая емкость по литию, определенная в динамических условиях, составила $2,7 \pm 0,3 \text{ мг/г}$.

Зависимость сорбции лития от времени пропускания дренажного рассола представлена на рис. 6.3. Степень извлечения лития до проскока Li составила 90–97%. Из рис. 6.3 следует, что время насыщения сорбента литием существенно зависит от его концентрации в рассоле. При использовании рассолов с концентрацией 158 мг/дм^3 время насыщения сорбента до проскока Li составляет 2–3 часа, тогда как с понижением концентрации Li в рассоле до 58 мг/дм^3 время насыщения сорбента литием увеличивается до ~ 6 –8 часов, т.е. насыщение сорбента происходит в два раза медленнее.

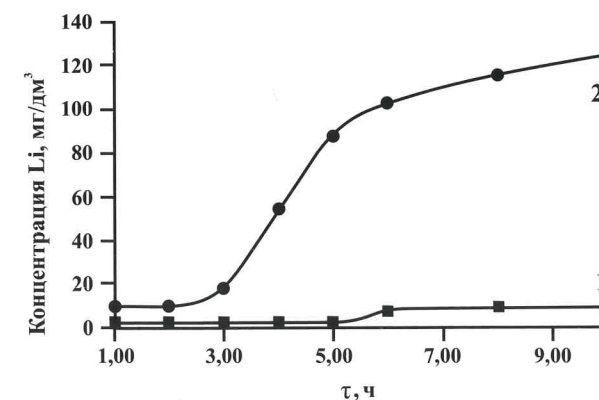


Рис. 6.3. Зависимость концентрации лития в рассоле от времени пропускания дренажного рассола с различным содержанием лития, мг/дм^3 : 58 (1) и 158 (2). Скорость пропускания рассола $1,0 \text{ л/ч}$.

Это определило целесообразность обогащения рассолов по литию при содержании $\text{LiCl} \geq 1 \text{ г/дм}^3$ ($\text{Li} \geq 170 \text{ мг/дм}^3$) в их составе. Полученные при этом литиевые концентраты содержат до $6 \text{ г/дм}^3 \text{ LiCl}$ (см. табл. 4.5). Очистку от примесей магния и кальция проводили с использованием ионообменного метода на катионите КУ-2 в Li-форме. После ионитной очистки содержание примесей магния и кальция снижалось до 0,03 и 0,04 соответственно. Регенерацию катионита проводили концентрированным раствором хлорида лития.

Концентрирование первичного литиевого концентрата осуществляли, как описано в главе 4, путем проведения процесса в электродиализном аппарате в циркуляционном режиме. В результате концентрирования получен вторичный литиевый концентрат с содержанием $140 \text{ г/дм}^3 \text{ LiCl}$ и диализат $0,3 \text{ г/дм}^3 \text{ LiCl}$.

Из вторичного литиевого концентрата после доочистки осуществляли осаждение карбоната лития содовым раствором. Карбонат лития трехкратно промывали деминерализованной водой (гл. 4).

Дренажный раствор после обогащения по литию можно использовать для получения брома (бромиды кальция) и магниевых продуктов по технологии, описанной в главе 5.

Принципиальная технологическая схема получения карбоната лития и попутных продуктов из дренажных рассолов трубки Удачная приведена на рис. 6.4.

В условиях Крайнего Севера в качестве попутных продуктов целесообразно получать только продукты, необходимые для использования в регионе, например оксид магния, который при затворении раствором MgCl_2 позволяет производить магнезиальный цемент [100, 145] для укрепления бортов карьера или для креплений при подземной добыче алмазов. Другим продуктом, используемым на месте добычи, является бромид кальция [133], который применяется для получения «тяжелых» буровых растворов на основе раствора CaCl_2 (NaCl) при бурении на нефть на близлежащих месторождениях Республики Саха (Якутия). В этом случае только карбонат лития будет поставляться в другие регионы, в частности на ОАО «КХМЗ».

6.3.2. Разработка принципиальной схемы комплексной переработки рассолов, добываемых совместно с нефтью

При добыче нефти в разные годы в районах длительного бурения на нефть (Дагестан, Западная Сибирь) для поддержания пластового давления использовались слабоминерализованные воды. При этом концентрация лития в составе попутных нефтяных вод, добываемых совместно с нефтью, имела небольшое значение. Низкая обводненность нефтяных залежей Восточной Сибири в настоящее время не требует использования систем поддержания пластового давления. При возникновении такой необходимости в будущем перспективным может оказаться зака-

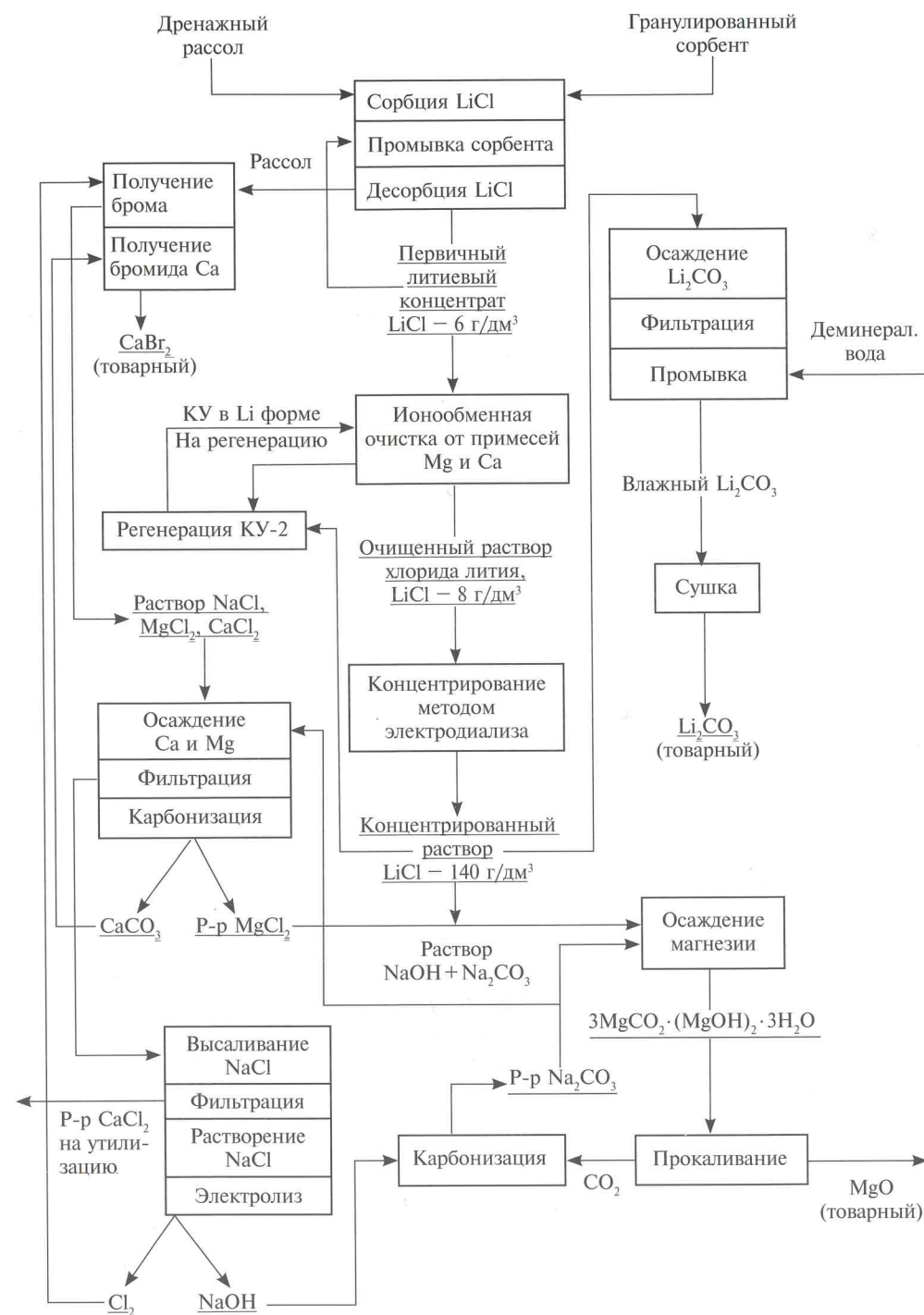


Рис. 6.4. Принципиальная технологическая схема получения карбоната лития и попутных продуктов (MgO , CaBr_2) из дренажных рассолов трубки Удачная.

чивание в нефтяные горизонты рассолов смешанного натриево-кальциевого типа после извлечения из них ценных компонентов (лития, брома, а также частично магния и кальция). По сравнению с закачкой слабоминерализованных вод, это не только повысит коэффициент нефтеотдачи, но и позволит избежать нежелательных техногенных процессов [17].

Использование попутных нефтяных вод, добываемых совместно с нефтью, для промышленной переработки впервые было опробовано в Дагестане [46]. Длительная эксплуатация нефтяных скважин Дагестана привела к значительному обводнению добываемой нефти, поэтому возникла необходимость строительства сооружений по разделению нефти и попутной нефтяной воды. Последняя откачивалась на поля фильтрации, тем самым загрязняя окружающую среду. Выполненный ВАМИ (Всесоюзным алюминиево-магниевым институтом) проект строительства Дагестанского опытно-промышленного предприятия показал, что промышленное использование попутных нефтяных вод не только решает экологические проблемы, но и позволяет получить ценные для региона и для страны продукты, в частности алюмолитиевые концентраты, магниевые продукты, соли стронция и кальция, а также поваренную соль [46].

Крупномасштабное использование слабоминерализованных вод Сеноманского горизонта (Западная Сибирь) и попутных нефтяных (подтоварных) вод, применяемых при закачке в пласт для поддержания пластового давления, налажено на нефтедобывающих предприятиях Западно-Сибирского региона (Тюменское месторождение). После очистки слабоминерализованной подтоварной воды от нефти и нефтепродуктов и отделения дисперсной фазы предлагается концентрировать ее для получения тяжелых солевых растворов, применяемых при бурении на нефть и в процессе эксплуатации добывающих скважин [111]. При этом полученные рассолы, обогащенные литием ($0,23-0,33$ г/дм³ LiCl), бромом ($\leq 0,39$ г/дм³), йодом ($\leq 0,19$ г/дм³), стронцием ($>0,9$ г/дм³ SrCl₂), целесообразно использовать для выделения ценных компонентов перед применением их по основному назначению, а именно в качестве основы бурового раствора [46].

Метод подготовки попутных нефтяных вод Западной Сибири может быть адаптирован применительно к попутным нефтяным рассолам Восточной Сибири.

В таблице 6.2 приводятся примеры состава попутных рассолов нефтяных месторождений Восточной Сибири с низким содержанием LiCl и для сравнения попутных нефтяных вод Дагестана (Южно-Сухокумское месторождение) и Западной Сибири (Тюменское месторождение). Как следует из табл. 6.2, состав пластовых рассолов ТБ и ОБ (см. табл. 6.1) и попутных нефтяных вод отличается по содержанию лития. Опро-

бованные технологические решения позволяют рекомендовать другие приемы для их переработки.

Использование попутных рассолов, добываемых вместе с нефтью, обогащенных органическими примесями и нефтепродуктами, как уже указывалось, нуждается в соответствующей подготовке при их промышленной переработке [46, 111].

Наиболее перспективным способом очистки рассолов с примесями нефтепродуктов является отстаивание, дегазация и аэрация атмосферным воздухом с последующим выводом флотированных органических примесей через верхний слив и фильтрацией рассола для удаления твердой дисперсной фазы. В процессе применения этих операций удаляется растворенная газовая фаза (сероводород, метан), создаются условия для окисления железа кислородом воздуха ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$), осуществляется частичное разложение бикарбонат-ионов при одновременном удалении CO₂ [46, 111]. При последующем отстаивании рассола удаляются дисперсные примеси, образующиеся за счет коагуляции частиц гидратированного железа, карбоната кальция и других твердых примесей. В результате экспериментальной проверки технологии очистки подтоварной воды Тюменского месторождения от нефти и нефтепродуктов было установлено время окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} и отстаивания гетерогенной системы [111].

Для рассолов Восточной Сибири, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, необходима проверка применимости предложенного способа с доработкой по уточнению оптимальных параметров предложенных операций. Однако основные принципы предложенного технологического процесса сохраняются.

Таблица 6.2

Состав попутных нефтяных вод и рассолов различных месторождений

№ п/п	Месторождение	Содержание основных компонентов, г/дм ³					
		LiCl	NaCl+KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	Br	Σ солей
1	Средне-Ботуобинское (Республика Саха)	0,5	104,6	43,1	216,4	3,9	368
2	Юрубченское (Красноярский край)	0,3	140,5	38,4	75	3,3	257
3	Южно-Сухокумское* (Республика Дагестан)	0,25	77,2	2,77	20,0	0,3	100
4	Тюменское* (Западная Сибирь)	0,33	21,6	0,12	2,05	0,02	24

Примечание. * — в попутных нефтяных водах Дагестана и Западной Сибири присутствует хлорид стронция: 1,11 и 0,09 г/дм³ соответственно [46].

После подготовки рассола, загрязненного примесями, схема его переработки будет определяться в основном содержанием лития в его составе. Как следует из табл. 6.2, в рассолах, добываемых вместе с нефтью, содержание хлорида лития снижено до 0,3–0,5 г/дм³. Сорбционное обогащение таких рассолов возможно, но длительное насыщение сорбента (см. рис. 6.3) и небольшой объем получаемого литиевого продукта делают такую схему нерентабельной.

В связи с этим применительно к рассолам, обедненным LiCl или добываемым попутно с нефтью, извлечение лития следует проводить из маточных растворов после десорбции брома, осаждения магния и кальция [146].

Как уже упоминалось, после осаждения Mg^{2+} и Ca^{2+} происходит разбавление рассола, обогащенного NaCl, растворами осадителей и требуется его упаривание для высаливания NaCl. При этом происходит концентрирование хлорида лития.

Наличие теплоносителя в регионе (попутный газ) позволяет проводить концентрирование маточного рассола хлоридов натрия и лития до осаждения и отделения кристаллов NaCl, причем часть кристаллов NaCl можно применять для получения электролита, необходимого для производства реагентов методом электролиза. Основная часть кристаллического хлорида натрия является товарным продуктом.

В концентрированном растворе после упаривания маточного рассола и отделения кристаллов NaCl содержание хлорида лития может увеличиваться до 30 г/дм³. Это позволит осуществить осаждение карбоната лития содовым раствором, полученным из католита (см. гл. 4). Маточный рассол после отделения Li_2CO_3 и подкисления возвращается на операцию упаривания.

Попутные нефтяные рассолы могут служить новым ранее не используемым источником хлора. Полученный при упаривании маточного рассола NaCl может поставляться в качестве сырья на близлежащее хлорное предприятие (например, ООО «Усольехимпром»).

Применительно к рассолам Юрубченского месторождения разработана технология их комплексной переработки с выходом в качестве товарных продуктов оксида магния, карбоната кальция, брома (бромид кальция), поваренной соли и карбоната лития, который осаждается в конце технологической схемы [146].

Рассолы Юрубченского месторождения наименее обогащены хлоридами кальция и магния, по сравнению с пластовыми рассолами смешанного Na-Ca типа Сибирской платформы (см. табл. 6.1), для которых наиболее предпочтительным является коллективное осаждение кальция и магния из рассола и использование маточного раствора, обогащенного NaCl, для получения хлора (см. рис. 5.3). Рассолы такого типа можно рассматривать скорее как сырье для получения хлора и брома с попутным получением карбоната лития.

На рис. 6.5 приводится принципиальная технологическая схема получения указанных продуктов из попутных нефтяных рассолов, обедненных по содержанию LiCl [146].

Для нужд нефтеперерабатывающего предприятия, помимо указанных продуктов, могут использоваться $CaCO_3$ и MgO , а также технологические стоки для приготовления буровых и тампонажных растворов. В мировой практике показана тенденция развития производства основы буровых растворов с использованием твердых продуктов, растворение которых осуществляется на местах [98].

Компоненты буровых растворов в виде твердых продуктов $CaCO_3$, MgO , $CaBr_2$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (см. рис. 6.3) удобно транспортировать к любой точке бурения. Имея самостоятельный модуль для получения хлора, соляной кислоты и католита из маточного раствора NaCl, после переработки попутных нефтяных рассолов можно получить основу буровых растворов любой плотности, а также тампонажные растворы с использованием магнезиального цемента из магниевых продуктов переработки рассолов (см. гл. 5).

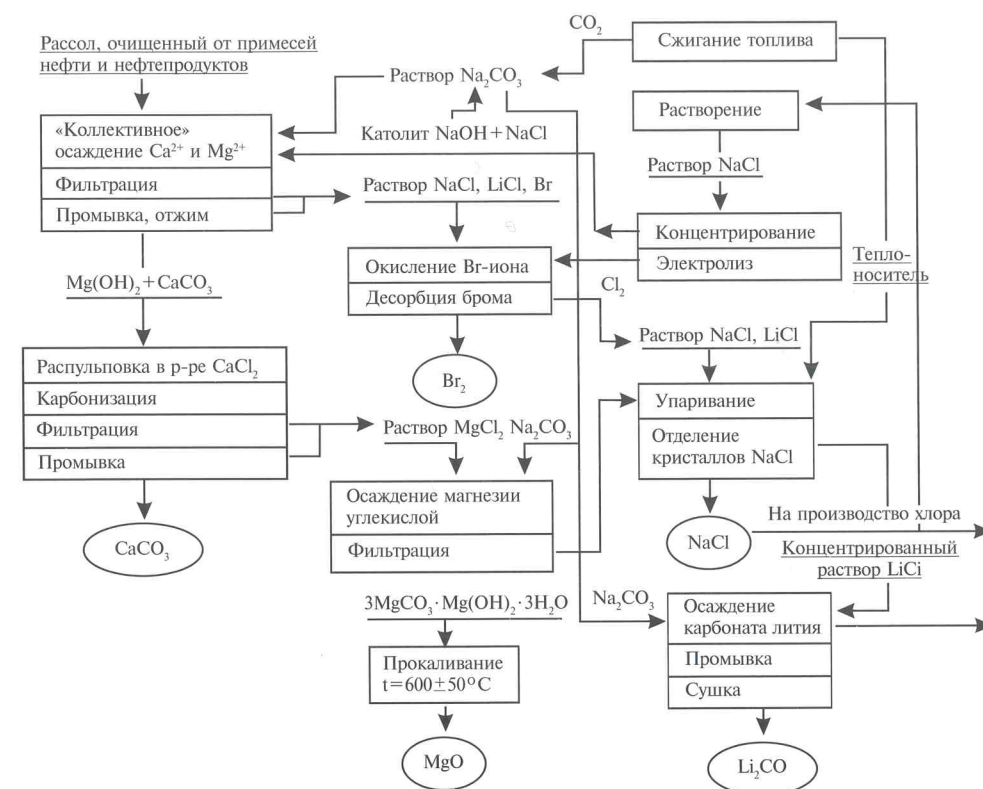


Рис. 6.5. Принципиальная технологическая схема получения товарных и промежуточных продуктов из попутных нефтяных рассолов, обедненных по содержанию LiCl [146].

6.4. Перспективы реализации товарной продукции, полученной при комплексной переработке поликомпонентных рассолов месторождений Сибирской платформы

На основании выполненных исследований, укрупненных и опытно-промышленных испытаний технологии комплексной переработки литиеносных рассолов различного происхождения показаны возможности производства широкого ассортимента товарных продуктов. В рамках комплексной технологии, наряду с литиевыми и бромными соединениями, получены кальциевые, магниевые и натриевые продукты, а также необходимые реагенты для реализации технологических процессов (хлор, соляная кислота, гидроксид, карбонат и гипохлорит натрия).

Показано, что, несмотря на разнообразие химического состава рассолов Восточной Сибири, распространенных в АЛБ, ТБ и ОБ, разработанная технология их комплексной переработки является очень гибкой и позволяет получать наиболее рациональный ассортимент продуктов с учетом региональных потребностей.

Одним из важнейших литиевых продуктов является карбонат лития (например, для Красноярского края). В настоящее время Li_2CO_3 импортируют в основном из Чили. Он является единственным видом сырья для получения литиевой продукции. Производитель гидроксида лития в России — ОАО «КХМЗ» — полностью зависит от поставок сырья в виде импортного карбоната лития. Завод, работавший ранее на сподуменовом концентрате с использованием известкового способа, в современных условиях может производить моногидрат гидроксида лития из горнорудного сырья с низким содержанием лития как по известковой технологии, так и с применением сернокислотной схемы по себестоимости 4 тыс. \$ США за тонну [139], в то время как себестоимость получения моногидрата гидроксида лития из карбоната лития гидроминерального сырья Сибири в 1,5–2,0 раза ниже [122]. Его производство могло быть начато еще в 2000 г. С этой целью ЗАО «Экостар-Наутех» по заказу ОАО «НЗХК» был выполнен рабочий проект строительства предприятия по получению $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ из рассолов Ковыктинского месторождения с годовой производительностью 800 т. Технология получения литиевого концентрата из рассолов Знаменского месторождения опробована в опытно-промышленном масштабе (см. гл. 4). Однако руководство Минатома РФ посчитало экономически целесообразным импортировать карбонат лития из Чили для производства моногидрата гидроксида лития.

Другим литиевым продуктом, востребованным для алюминиевых заводов Красноярского края, могут быть литийсодержащие фтористые соли [49], добавка которых в ванны электролиза алюминия может повысить как экономические, так и экологические показатели производства алюминия.

В последнее время карбонат лития и моногидрат гидроксида лития используются для синтеза катодных материалов при производстве литий-ионных батарей для электромобилей. Получение отечественных литиевых продуктов позволило бы реализовать многие инновационные проекты России и обеспечить сырьем действующие предприятия [147].

Наряду с литиевыми продуктами, отмечается большая потребность в гипохлорите кальция, широко используемом в золотодобывающей промышленности [98]. Основные золотодобывающие фабрики находятся на территории Красноярского края (наиболее крупное объединение ЗАО «ПОЛЮС») и импортируют гипохлорит кальция из Китая. Организация собственного производства гипохлорита кальция может существенно сократить себестоимость продукта при снижении стоимости его доставки.

Важными потребителями для Красноярского края, Иркутской области и Республики Саха (Якутия) являются предприятия по производству промысловых и тампонажных растворов для бурения на нефть. Наличие поваренной соли, концентрированного раствора CaCl_2 и гранулированного хлорида кальция, а также бромиды кальция, позволяет приготовить буровые растворы нового поколения различной плотности — от 1,3 г/см³ и выше [134].

Одновременное производство оксида и хлорида магния из рассола применяется в стройиндустрии Сибири [100] для получения магниевых вяжущих материалов, а также тампонажных растворов при цементировании нефтяных и рассольных скважин.

Крупнотоннажными продуктами переработки рассолов могут быть хлорид кальция и осажженный карбонат кальция. Хлорид кальция используется в производстве противогололедного материала [98] и в качестве основы буровых растворов. Карбонат кальция в больших объемах в настоящее время вряд ли может быть реализован на отечественном рынке, но он имеет спрос на мировом рынке, и его производство из рассолов налажено в разных странах [98]. В перспективе этот продукт с успехом может экспортироваться в страны Азиатского континента. Востребованным сырьем для получения хлора, хлорсодержащих окислителей, соляной кислоты, каустика является хлорид натрия. Неиспользуемые маточные растворы хлоридов кальция и натрия при освоении высоконапорных рассольных горизонтов могут закачиваться в пласты-коллекторы [93].

Комплексная переработка уникального сырья — хлоридных рассолов смешанного типа — при создании единой инфраструктуры нефтедобывающих и химических предприятий позволит организовать производство указанных продуктов (табл. 6.3) непосредственно в местах нефтедобычи [144].

Таким образом, поликомпонентные рассолы Сибирской платформы хлоридного как кальциевого, так и смешанного натриево-кальциевого типа являются сырьем многоцелевого назначения [148], которое применяется или будет использоваться в ближайшей перспективе в различных отраслях производства (табл. 6.3).

Выполненные геохимические исследования рассолов Сибирской платформы, закономерностей их распространения, разработка технологии добычи, а также анализ готовых технологических решений для переработки рассолов, насыщающих осадочный чехол Сибирской платформы, позволяют рекомендовать наиболее перспективные месторождения для организации промышленного предприятия по комплексной переработке поликомпонентных рассолов с предварительным их обогащением по литию.

Таблица 6.3

Области использования товарных продуктов, получаемых из рассолов различных типов

Области использования	Получаемые продукты	Товарные продукты
Химическая промышленность	Li_2CO_3 , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Изотоп ^6Li , литиевая керамика, катодные материалы
Металлургическая промышленность	LiCl , MgCl_2 , CaCl_2	Металлы лития, магния, кальция
Алюминиевая промышленность	$\text{LiF} + \text{MgF}_2 + \text{CaF}_2$	Добавка в ванны электролиза алюминия
Оргсинтез	Br_2	Экстрагенты и окислители
Фармацевтическая промышленность	Br_2 , Li_2CO_3	Медпрепараты
Холодильная техника	LiBr , CaCl_2	Хладоагент
Парфюмерия	CaCO_3 (осажденный)	Зубная паста, косметические маски, пудра
Коммунальное хозяйство	MgCl_2 , CaCl_2	Противогололедный материал
Добывающая промышленность	NaCl , CaCl_2 , CaBr_2	Основа буровых и тампонажных растворов
Стройиндустрия	MgO , MgCl_2 , MgO , MgCl_2 , CaCO_3 , антипирены с испол. Br_2	Магнезиальный цемент, известковое молоко, негорючие строительные материалы
Хлорное производство	NaCl , Cl_2 , NaOH , HCl	Окислители, каустик и соляная кислота
Золотодобывающая промышленность	$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	Обезвреживание стоков

При выборе того или иного объекта для добычи рассолов следует руководствоваться следующими критериями:

- наличием обоснованной оценки эксплуатационных запасов гидроминерального литий-бромсодержащего сырья; максимальной близостью к действующим транспортным коммуникациям;
- наличием энергоносителей и электросетей, а также пресной воды, позволяющих реализовать технологию комплексной переработки рассолов;
- уровнем готовности инфраструктуры в районе планируемой промышленной площадки;
- наличием местных строительных материалов;
- потребностью в получаемых товарных продуктах предприятий, расположенных вблизи от перерабатываемых сырьевых источников.

По совокупности всех перечисленных критериев наиболее перспективны для промышленного освоения Знаменское проявление рассолов, имеющее экспериментальную скважину, и Ковыктинское газоконденсатное месторождение с рассолами, близкими по составу к знаменским. Ковыктинское месторождение расположено в районе с развитой инфраструктурой (Иркутская область), и перспективные запасы рассолов здесь оценены на долгосрочную перспективу (на двадцатилетний период эксплуатации) [20]. На Знаменском месторождении имеется промплощадка, которая находится в непосредственной близости к транспортным магистралям. Производство гарантированно обеспечивается наличием газа (газового конденсата). Все вышеперечисленное позволяет оценивать месторождения рассолов на Знаменском и Ковыктинском месторождениях Иркутской области как наиболее перспективные для создания промышленного предприятия по получению литиевых продуктов и широкого ассортимента попутных продуктов при комплексной переработке рассолов хлоридного кальциевого типа [148].

Вторым по перспективности освоения сырьем являются дренажные рассолы кимберлитовой трубки Удачная хлоридного смешанного Na-Ca типа. Запасы попутного гидроминерального сырья оценивались специалистами неоднократно. Из карьера Удачный ежегодно откачивается более 1,5 млн м³ дренажного рассола, что может обеспечить сырьем завод по получению карбоната лития производительностью более 3000 т в год [22]. Главным достоинством проекта по освоению дренажных рассолов трубки Удачная является отсутствие рисков в оценке запасов сырья.

Положительным фактором для освоения месторождения является также отсутствие необходимости дорогостоящего бурения скважин — рассолы дренируются алмазодобывающим карьером. Наличие имеющейся инфраструктуры, электросетей, а также возможность добычи нефти на близлежащих Ботубинском и Таас-Юряхском месторождениях (Удачинская группа месторождений) позволяют с оптимизмом смотреть на освоение этого источника поликомпонентного литиеносного

бромсодержащего сырья. Отрицательные моменты, затрудняющие его освоение, — это, прежде всего, отдаленность от транспортных магистралей, суровые климатические условия и, как следствие, трудности с обеспечением квалифицированным персоналом.

И, наконец, третьим по перспективности освоения сырьевым источником являются литиеносные рассолы хлоридного смешанного натриево-кальциевого типа, сопутствующие нефтяным месторождениям. Освоение этого вида сырья требует больших капитальных вложений, так как необходимо строительство промышленного комплекса, добывающего и перерабатывающего предприятий [144]. Это целесообразно только в случае масштабного бурения на нефть, поскольку потребуются организация специального участка по сбору рассолов, добываемых совместно с нефтью, отделению нефти от рассола и очистке попутных рассолов от органических примесей и дисперсной фазы. Очевидный рост темпов бурения на нефть и увеличение объемов попутных рассолов в перспективе, несомненно, приведут к необходимости решения проблемы их использования [17]. Освоение нового вида сырья Сибирской платформы облегчается тем, что предлагаемые технологии получения гранулированного сорбента [149], литиевого концентрата и далее карбоната лития из озерных рассолов хлоридного магниевого типа Китая уже промышленно применяются [121]. Технологические пределы при комплексной переработке рассола для получения попутной продукции [132] опробованы в опытно-промышленном или укрупненном масштабе.

Ресурсообеспечение будущих предприятий нетрадиционными сырьевыми источниками и наличие инновационных технологий, разработанных для переработки рассолов Сибирской платформы, позволят приступить к их освоению в ближайшей перспективе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии обобщены работы авторов в области гидрогеологии, глубокого бурения, скважинной добычи и технологии комплексной переработки нового для России сырьевого источника — высокоминерализованных рассолов Сибирской платформы. Сложные и многогранные задачи освоения арктической части РФ безусловно включают в себя значимую по масштабам проблему оценки и практического освоения месторождений уникального полезного ископаемого, «жидкой» литиевой руды — концентрированных поликомпонентных рассолов.

Основные результаты и выводы исследований, отражающие научную и практическую значимость, сводятся к следующему.

Представлены новые данные о распространении и геохимических особенностях высококонцентрированных поликомпонентных рассолов, о содержании лития, брома в этих высокоминерализованных растворах на Сибирской платформе. Важной особенностью строения геологического разреза Ангара-Ленского, Тунгусского артезианских бассейнов и Тунгского крыла Якутского артезианского бассейна является широкое распространение мощных пластов ангидритовых и галитовых толщ, а также многочисленных интрузий траппов. По отношению к пластам каменной соли в бассейнах выделяются подсолевая (терригенно-карбонатная), соленосная (галогеенная) и надсолевая (карбонатная) гидрогеологические формации. Для освоения подземных промышленных вод наиболее перспективными являются подсолевая и соленосная гидрогеологические формации.

Содержание лития и брома в рассолах Сибирской платформы заметно увеличивается с ростом минерализации подземных вод. Эта тенденция характерна для всех крупных артезианских бассейнов. Рост содержания компонентов при увеличении минерализации рассолов и по мере уменьшения натрий-хлорного коэффициента свидетельствует о том, что одним из возможных путей их накопления в подземных водах является метаморфизация рассолов в обстановке гидрогеологической закрытости. Среднее содержание лития в подземных водах составляет 138, брома — 3900 мг/дм³ при максимальной их концентрации 700 (Тутурская 1) и 13200 (Омолойская 13) мг/дм³.

Региональные оценки геологических и извлекаемых запасов редких, рассеянных элементов и минеральных солей в уникальных рассолах Сибирской платформы доказывают чрезвычайно высокую перспективность сырьевой базы для использования гидроминерального сырья («жидкой поликомпонентной руды») как альтернативного по отношению к твердым месторождениям лития. Прогнозные эксплуатационные запасы высококонцентрированных рассолов являются достаточной базой для организации промышленного производства лития, брома и других ценных компонентов с низкой себестоимостью. Результаты многолетних исследований выноса лития и брома с дренажными рассо-

лами в карьер трубки Удачная подтверждены наблюдениями последних лет компании «АЛРОСА».

Высокие концентрации лития и брома и других компонентов в глубокозалегающих рассолах (Иркутская область) и доступность дренажных литиеносных рассолов трубки Удачная (Западная Якутия) для их использования позволяют рассматривать эти площади в качестве перспективных для строительства промышленных предприятий по переработке нового для России типа сырья

В качестве объектов первой очереди подготовки запасов промышленных рассолов и геолого-экономической оценки рекомендуются Знаменский, Омолойский, Ковыктинский водозаборные участки Верхнеленского месторождения в пределах Ангара-Ленского артезианского бассейна — самого высокодебитного и богатого по концентрации ценных компонентов. Здесь, на Знаменском участке, уже выполнен значительный объем работ по глубокому бурению, на практике ведется поэтапная реализация комплексной переработки рассолов, планируется получение широкого ассортимента продукции: литиевой, бромной, магниевой, кальциевой, а также материалов на их основе; разработана и получила промышленное применение новая прогрессивная технология бурения, исследования и последующего освоения гидрогеологических скважин с АК-АВПД объектами, позволяющая вести углубление проявляющего высокодебитного пласта с параллельной утилизацией поступающих на поверхность объемов флюида. Обеспечена непрерывность работы объекта на перелив для исследования проявляющего объекта с получением важнейших гидрогеологических параметров, повышающая безопасность буровых работ и способствующая охране окружающей среды.

В Западной Якутии первоочередным объектом использования гидроминерального сырья в настоящее время является алмазодобывающий карьер трубки Удачная, расположенный в пределах Оленёкского артезианского бассейна. Наличие больших запасов поступающих в карьер рассолов и доступность их добычи делают его привлекательным для получения лития и брома. Неизменность состава рассолов после извлечения ценных компонентов позволяет использовать действующие полигоны для безотходного захоронения отработанных рассолов в толщу многолетнемерзлых пород. Рассолы хлоридного кальциевого типа являются высокотехнологичным сырьем, для организации рентабельной промышленной переработки которого обоснованы базовые технологии.

Впервые для рассолов Сибири разработан и апробирован на практике сорбционный безреагентный процесс получения литиевых концентратов из литиеносного гидроминерального сырья, который основан на молекулярной селективной сорбции хлорида лития. Для этой цели предложена технология получения гранулированного сорбента на основе хлорсодержащей разновидности двойного гидроксида алюми-

ния, лития $\text{LiCl} \cdot (2,5-2,8)\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, имеющего дефектную слоистую структуру с дефицитом хлорида лития в его составе. Десорбция LiCl с насыщенного литием сорбента позволяет получать первичные литиевые концентраты, обогащенные хлоридом лития с показателем R не выше 2.

Рассмотрены возможные способы концентрирования первичных литиевых концентратов термическим, обратноосмотическим и электродиализным методами с получением вторичных литиевых концентратов. Выбор способа концентрирования определяется наличием энергоносителей в регионе распространения рассолов.

Процесс молекулярной сорбции с использованием алюмолитиевого нанокompозита впервые реализован в опытно-промышленном масштабе на рассолах хлоридного кальциевого типа (Знаменский участок, Верхнеленское месторождение, Ангара-Ленский артезианский бассейн, Россия). Для его реализации был сконструирован и изготовлен сорбционно-десорбционный комплекс с движущимся слоем сорбента. В промышленных масштабах по этой технологии реализовано получение литиевого концентрата из озерных литиеносных рассолов хлоридного магниевого типа провинции Цинхай (КНР). Для его получения используют сорбционно-десорбционные обогатительные модули с неподвижным слоем сорбента (конструкция ЗАО «Экостар-Наутех»). Первичные литиевые концентраты, полученные в промышленных условиях, подвергают ионообменной очистке, затем обратноосмотическому концентрированию с последующим термическим доупариванием. Полученные вторичные литиевые концентраты используют для производства карбоната лития.

Преимуществами способа сорбционного обогащения являются неизменность состава рассола, прошедшего стадию обогащения по литию, и возможность его использования в качестве перспективного сырья для получения попутно с литиевыми соединениями других товарных продуктов, причем каждый тип рассола индивидуален по составу, а ассортимент получаемой продукции при его комплексной переработке отличается разнообразием.

Разработанные комплексные технологии позволяют получать из литиеносных рассолов хлоридного кальциевого типа концентрированные растворы не только хлорида лития, но и хлоридов магния и кальция, которые могут использоваться как сырье для получения соответствующих металлов. Впервые разработана концепция организации химико-металлургического комплекса на базе рассолов хлоридного кальциевого типа.

Перспективный интерес представляют литий-бромсодержащие рассолы смешанного типа Тунгусского артезианского бассейна. Малообжитой район севера Красноярского края обладает большими запасами хлоридных рассолов указанного типа, сопутствующих нефтяным и нефтегазовым месторождениям, переработка которых позволила бы

обеспечить промышленность региона продукцией, импортируемой в Россию (бром, бромпродукты, гипохлорит кальция и др.). Показана перспективность организации совместного промышленного комплекса — химического и нефтедобывающего.

Для реализации вновь созданных процессов, используемых при комплексной переработке рассолов Сибирской платформы, изготовлено оборудование — самостоятельные модули для окисления бромид-ионов, содержащихся в рассоле, с целью получения хлора и гидроксида натрия из маточных растворов, обогащенных NaCl после осаждения Mg и Ca. В свою очередь, наличие гидроксида натрия позволяет получать содовые растворы, используемые для осаждения лития, магния и кальция, а анодный хлор применять в бромном производстве.

Содержание брома в составе рассолов Сибирской платформы достигает значений, в десятки раз превышающих минимальные промышленные концентрации, что может служить основой создания сырьевой базы для производства брома и бромпродуктов. На земном шаре это единственная, уникальная в своем роде бромоносная провинция, в рассолах которой бром сопутствует литию.

Комплекс геохимических процессов, происходивших в системе вода-порода, обусловил концентрирование элементов в подземных водах и формирование мощного сырьевого источника — «жидкой руды». Природа сама осуществила энергоемкий и реагентоемкий процесс извлечения ценных компонентов в жидкую фазу, что позволило создать инновационные технологии их переработки.

Металлоносные бромсодержащие рассолы Сибирской платформы являются новым для России источником сырья — лития и его соединений, гигантские ресурсы которого способны обеспечить многолетнюю потребность в нем. Готовые для промышленной реализации технологии переработки рассолов позволяют возродить литиевую и бромную промышленность в России, а также получать востребованные попутные продукты. Уникальная по составу «жидкая руда» Сибирской платформы является важнейшим сырьем XXI века.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиннекер Е.В. Рассолы Ангара-Ленского артезианского бассейна. — М.: Наука, 1966. — 322 с.
2. Пиннекер Е.В. Проблема формирования подземных концентрированных рассолов // Генезис минеральных и термальных вод. — М.: Наука, 1968. — С. 64–67.
3. Пиннекер Е.В. Состояние изученности и перспективы использования гидроминерального сырья юга Сибирской платформы // Гидроминеральные ресурсы Восточной Сибири. — Иркутск: ИрГТУ, 1998. — С. 7–16.
4. Основы гидрогеологии. Геологическая деятельность и история воды в земных недрах / Е.В. Пиннекер, Б.И. Писарский, С.Л. Шварцев и др. — Новосибирск: Наука, 1982. — 240 с.
5. Пиннекер Е.В., Ломоносов И.С. Концентрированные рассолы Сибирской платформы и их аналоги в Азии, Америке и Африке // Изв. АН СССР, сер. геол. — 1964. — № 10. — С. 30–44.
6. Нефтегазовая гидрогеология юга Сибирской платформы / Под ред. А.С. Анциферова. — М.: Недра, 1984. — 193 с.
7. Бондаренко С.С., Куликов Г.В. Подземные промышленные воды. — М.: Недра, 1984. — 358 с.
8. Методы изучения и оценка ресурсов глубоких подземных вод / Под ред. С.С. Бондаренко, Г.С. Вартамяна. — М.: Недра, 1986. — 479 с.
9. Методы поисков, разведки и оценки прогнозных ресурсов и эксплуатационных запасов промышленных вод / С.С. Бондаренко, Н.В. Ефремочкин, Л.В. Боровский и др. — М.: Недра, 1988. — 96 с.
10. Методические указания по геолого-экономической оценке месторождений подземных промышленных вод / С.С. Бондаренко, Л.А. Лубенский. — М.: ВСЕГИНГЕО, 1984. — 34 с.
11. Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия / С.Л. Шварцев, Е.В. Пиннекер, А.И. Перельман и др. — Новосибирск: Наука, 1982. — 286 с.
12. Дзюба А.А. Ангара-Ленский артезианский бассейн // Гидрогеология Азии. — М.: Недра, 1974. — С. 38–43.
13. Дзюба А.А. Разгрузка рассолов Сибирской платформы. — Новосибирск: Наука, 1984. — 156 с.
14. Анциферов А.С. Гидрогеология древнейших нефтегазоносных толщ Сибирской платформы. — М.: Недра, 1989. — 176 с.
15. Шварцев С.Л. О формировании крепких и предельно насыщенных подземных рассолов // Проблемы соленакопления. Т. 1. — Новосибирск: Наука, 1977. — С. 192–195.
16. Букаты М.Б., Анциферов А.С., Дзюба А.А., Пиннекер Е.В. Шварцев С.Л. Геологические запасы промышленных рассолов основных

- нефтегазоносных регионов Лено-Тунгусской провинции // Геология и проблемы поисков новых крупных месторождений нефти и газа в Сибири (Результаты работ по межведомственной региональной научной программе «Поиск» за 1994 год). Ч. 1. — Новосибирск: СНИИГГиМС, 1996. — С. 139–142.
17. Сурков В.С. Концепция формирования нефтяной и газовой промышленности РСФСР на базе месторождений Восточной Сибири и Якутской АССР. Новосибирск — Красноярск — Иркутск — Якутск: Госкомгеологии РСФСР, 1991. — 121 с.
 18. Трофимук А.А. Проблемы комплексного освоения минеральных ресурсов в программе «Сибирь» // Избранные труды в 4-х т. Т. 4. Новосибирск: Академ. изд-во «ГЕО», 2001. — С. 86–94.
 19. Вожов В.И. Подземные воды и гидроминеральное сырье Лено-Тунгусской нефтегазовой провинции. — Новосибирск: СНИИГГиМС, 2006. — 209 с.
 20. Вахромеев А.Г. Закономерности формирования и концепция освоения промышленных рассолов (на примере юга Сибирской платформы): Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. — Иркутск, 2009. — 36 с.
 21. Алексеев С.В. Криогенез подземных вод и горных пород (на примере Далдыно-Алакитского района Западной Якутии). — Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 2000. — 119 с.
 22. Алексеев С.В. Криогидрогеологические системы Якутской алмазонасной провинции. — Новосибирск: Академ. изд-во «ГЕО», 2009. — 317 с.
 23. Алексеев В.А., Рыженко Б.Н., Шварцев С.Л. и др. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода-порода: в 5 томах. Т. 1. Система вода-порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. — 244 с.
 24. Алексеев С.В., Алексеева Л.П., Вахромеев А.Г., Шмаров Г.П. Литиеносные подземные воды Иркутской области и Западной Якутии // Горный журнал. — 2012. — № 2. — С. 8–13.
 25. Алексеев С.В., Алексеева Л.П., Вахромеев А.Г. и др. Литиевые подземные воды Иркутской области и Западной Якутии // Химия в интересах устойчивого развития. — 2012. — № 20. — С. 27–33.
 26. Вахромеев А.Г. Минералогия концентрированных рассолов осадочного чехла Сибирской платформы // Геология, поиски и разведка месторождений рудных полезных ископаемых: Межвузовский сборник научных трудов. Вып. 25. — Иркутск: ИрГТУ, 2002. — С. 86–97.
 27. Дубровин М.А. Соляная тектоника Верхне-Ленской впадины Сибирской платформы. — Новосибирск: Наука, 1979. — 95 с.
 28. Мигурский А.В., Старосельцев В.С. Зоны разломов — естественные насосы природных флюидов // Отечественная геология. — 2000. — № 1. — С. 56–59.
 29. Сметанин А.В. Опыт динамической интерпретации гравитационных аномалий. — Иркутск: Глазковская типография, 2000. — 85 с.
 30. Сизых В.И. Шарьяжно-надвиговая тектоника окраин древних платформ. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, Филиал «ГЕО», 2001. — 154 с.
 31. Букаты М.Б. Геология и геохимия подземных рассолов западной части Сибирской платформы: Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. — Иркутск: ИЗК СО РАН, 1999. — 42 с.
 32. Дроздов А.В., Иост Н.А., Лобанов В.В. Криогидрогеология алмазных месторождений Западной Якутии. — Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2008. — 296 с.
 33. Букаты М.Б., Шварцев С.Л. Оценка геологических ресурсов гидроминерального сырья центральной части Байкитской антеклизы (Юрубчено-Тохомская зона нефтегазонакопления) // Результаты работ по межведомственной региональной научной программе «Поиск» за 1992–1993 годы. Часть II. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1995. — С. 120–126.
 34. Букаты М.Б., Шатилов Е.В., Шварцев С.Л. Методика и результаты оценки геологических запасов гидроминерального сырья Байкитской антеклизы // Теория и методика полевых гидрогеологических исследований. Четвертые Толстихинские чтения (13–14 ноября 1995 г.): Научные мат. — СПб.: СПГИ, 1995. — С. 19–22.
 35. Гомонова Л.Н. Кадастр микрокомпонентного состава соленых вод и рассолов юга Ангара-Ленского артезианского бассейна. — Иркутск: ИЗК СО АН СССР, 1982. — 84 с.
 36. Вахромеев А.Г. Геохимия редкоземельных элементов в концентрированных рассолах юга Сибирской платформы // Геология и минералогия юга Сибири: Вестник ИГУ. Вып. 4. — Иркутск: ИГУ, 2005. — С. 67–73.
 37. Шварцев С.Л. Загадки самых крепких рассолов нашей планеты. — Томск: ТФ ИГНГ, 2004. URL: <http://geo.web.ru/db/msg.html>.
 38. Сонненфелд П. Рассолы и эвапориты. — М.: Мир, 1988. — 480 с.
 39. Зелинская Е.В. Теоретические основы изучения и рационального использования подземных рассолов. — Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2002. — 98 с.
 40. Зелинская Е.В. Теоретическое обоснование и разработка технологии селективного извлечения щелочных и щелочно-земельных металлов из подземных рассолов. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. — Иркутск, 2003. — 39 с.

41. Леонов С.Б., Зелинская Е.В., Горбунова О.И. Гидроминеральное сырье и проблемы его переработки. — Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1999. — 120 с.
42. Рябцев А.Д. Особенности переработки нетрадиционного литийсодержащего гидроминерального сырья России // Химическая технология. — 2008. — № 8. — С. 385–393.
43. Рябцев А.Д. Переработка литиеносного поликомпонентного гидроминерального сырья на основе его обогащения по литию: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. — Томск, 2012. — 39 с.
44. Остроушко Ю.И., Дегтярева Т.В. Гидроминеральное сырье — неисчерпаемый источник лития. Аналитический обзор. — М.: ЦНИИатоминформ, 1999. — 64 с.
45. Коцупало Н.П. Физико-химические основы получения сорбционно-активных материалов и их использование для извлечения лития из рассолов: Автореф. дис. ... докт. тех. наук. — Новосибирск, 2000. — 38 с.
46. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья. — Новосибирск: Академ. изд-во «ГЕО», 2008. — 291 с.
47. Вожов В.И. Рудные рассолы Сибирской платформы — новая база редкометалльной промышленности России в XXI веке // Мат. Междунар. симпозиума. — М., 1998. — С. 48.
48. Вожов В.И. Гидроминеральные ресурсы Сибирской платформы — основная база редкометалльной и йодобромной промышленности в XXI веке. — Томск, 2000. Т. 1. — 395 с.
49. Баранов А.Н., Вахромеев А.Г., Коцупало Н.П. и др. Получение литиевых продуктов из сибирских рассолов для экологизации производства алюминия. — Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2004. — 125 с.
50. Анциферов А.С. Ресурсы уникальных хлоридных кальциевых рассолов Сибирской платформы и проблемы их промышленного освоения // Разведка и охрана недр. — 2004. — № 8–9. — С. 30–32.
51. Вахромеев А.Г. Знаменский проект разработки промышленных рассолов и его роль в развитии Верхоленья. Гидроминеральные ресурсы Верхнеленского района // Территориальная организация природопользования при газопромысловом освоении Верхоленья. А.Д. Абалаков, Ф.Т. Селиков, В.П. Гуков и др. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. Раздел 1.3. — С. 25–32. Раздел 5. — С. 97–108.
52. Боровский Б.В., Дробноход Н.И., Язвин Л.С. Оценка запасов подземных вод. Изд. 2-е, перераб. и доп. — Киев: Выща шк., 1989. — 407 с.
53. Временные рекомендации по обоснованию запасов попутных

- вод нефтяных месторождений в качестве минерального сырья / Н.В. Ефремович, Р.И. Иовчев и др. — М.: ВСЕГИНГЕО, 1987. — 70 с.
54. Анциферов А.С., Бакин В.Е., Воробьев В.Н. и др. Непско-Ботубинская антеклиз — новая перспективная область добычи нефти и газа на востоке СССР. — Новосибирск: Наука, 1980. — 247 с.
55. Мельников Н.В. Венд-кембрийский соленосный бассейн Сибирской платформы. (Стратиграфия, история развития). — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. — 148 с.
56. Шемин Г.Г. Геология и перспективы нефтегазоносности венда и нижнего кембрия центральных районов Сибирской платформы (Непско-Ботубинская, Байкитская антеклизы и Катангская седловина). — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. — 467 с.
57. Шемин Г.Г. Ереминско-Чонская нефтяная залежь в преобразенском карбонатном горизонте венда Непско-Ботубинской НГО — крупнейший объект по подготовке запасов и добычи углеводородного сырья вблизи нефтепровода «Восточная Сибирь — Тихий океан» // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. — 2010. — № 1. — С. 40–52.
58. Основы гидрогеологии. Общая гидрогеология / Е.В. Пиннекер, Б.И. Писарский, С.Л. Шварцев и др. — Новосибирск: Наука, 1980. — 225 с.
59. Вахромеев А.Г. Закономерности локализации «предельно насыщенных» рассолов в разрезе осадочного чехла на юге Сибирской платформы // Мат. Всерос. совещ. по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. — Иркутск: ИЗК СО РАН, 2006. — С. 151–154.
60. Вахромеев А.Г., Сизых В.А. Роль шарьяжно-надвиговой тектоники в формировании аномально высоких пластовых давлений и промышленных металлоносных рассолов Сибирской платформы // Доклады РАН. — 2006. — № 2. — С. 1–5.
61. Вахромеев А.Г. Геодинамическая модель формирования аномально-высоких давлений флюидов в разрезе осадочного чехла Сибирской платформы // Известия Отд. наук о Земле и природных ресурсов АН РБ. Геология. — 2008. — № 12. — С. 39–51.
62. Фон-дер-Флаасс Г.С., Никулин В.И. Атлас структур рудных полей железорудных месторождений. — Иркутск: Изд-во ИГУ, 2000. — 192 с.
63. Геофизические методы поисков железорудных месторождений на юге Восточной Сибири / С.С. Барышев, Г.С. Вахромеев, А.Н. Житков, Б.В. Ковалевич. — М.: Недра, 1979.
64. Вахромеев А.Г. Условия формирования подземных вод в гидрогеологических структурах района Рудногорского железорудного

- месторождения // Вопросы гидрогеологии, инженерной геологии и охраны природной среды: Тез. докл. Всерос. студ. научн. конф. — Пермь: Изд-во ПГУ, 1983. — С. 71–72.
65. Вахромеев А.Г., Хохлов Г.А. Обобщенная физико-геологическая модель месторождения металлоносных рассолов в карбонатных коллекторах юга Сибирской платформы // Геология, поиски и разведка месторождений рудных полезных ископаемых. Вып. 26. — Иркутск: ИрГТУ, 2003. — С. 66–83.
 66. Агафонов Ю.А., Вахромеев А.Г., Травников В.В. Типизация геоэлектрических моделей коллекторов для условий юга Сибирской платформы и параметры синтетических электромагнитных откликов для разных зондирующих установок // Тез. докл. 2^й Сибирской междунар. конф. мол. ученых по наукам о Земле. — Новосибирск: Изд-во НГУ, 2004. — С. 3–4.
 67. Агафонов Ю.А. Разработка программно-измерительного комплекса для нестационарных электромагнитных зондирований на основе телеметрических систем наблюдения: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. — Новосибирск, 2005. — 18 с.
 68. Вахромеев А.Г. Поисковые гидрогеологические критерии локализации месторождений редкометалльных промышленных рассолов Сибирской платформы // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. — 2008. — Вып. 7(33). — С. 30–41.
 69. Мисюркеева Н.В., Агафонов Ю.А., Токарева О.В. и др. ЗСБ как базовый метод прямых поисков промышленных рассолов в осадочном чехле платформ (на примере одной из площадей Сибирской платформы) // VIII Междунар. науч.-практ. конф. — Геленджик: «ЕАГЕ-ГЕОМОДЕЛЬ-2013», 2013. URL: <http://earthdoc.org/publication/publicationdetails/?publication=71098>.
 70. Компаниец С.В., Агафонов Ю.А., Вахромеев А.Г. Геоэлектрическое строение краевой части юга Сибирской платформы и Присаянья по результатам ЗСБ // Мат. Всерос. совещ. «Современная геодинамика и опасные природные процессы в Центральной Азии: фундаментальный и прикладной аспекты». — Иркутск: ИЗК СО РАН — ИрГТУ, 2005. Вып. 3. — С. 41–43.
 71. Багринцева К.И. Условия формирования и свойства карбонатных коллекторов нефти и газа. — М.: РГГУ, 1999. — 285 с.
 72. Белоновская Л.Г. Трещиноватость горных пород и разработанные во ВНИГРИ основы поисков трещинных коллекторов нефти и газа // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2006. — № 1. — 11 с. URL: www.ngtp.ru.
 73. Белоновская Л.Г., Булач М.Х., Гмид Л.П. Роль трещиноватости в формировании емкостно-фильтрационного пространства сложных коллекторов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2007. — № 2. — 14 с. URL: www.ngtp.ru.
 74. Голф-Рахт Т.Г. Основы нефтепромысловой геологии и разработки трещиноватых коллекторов. — М.: Недра, 1986. — 608 с.
 75. Денк С.О. Проблемы трещиноватых продуктивных объектов. — Пермь: Электронные издательские системы, 2004. — 334 с.
 76. Ильин А.С. Геологические особенности поисков залежей нефти и газа в карбонатных породах верхней части кембрийской соленосной формации юга Сибирской платформы // Геологические условия и методические особенности поисков залежей нефти и газа на Сибирской платформе: Тез. докл. Всесоюзного научн.-техн. совещ. — М.: РГГУ, 1981. — С. 25–27.
 77. Комарова И.И. Постседиментационные процессы и их влияние на коллекторские свойства пород осинского горизонта северо-восточной части Иркутского амфитеатра: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. — Иркутск, 1974. — 24 с.
 78. Шашин С.Г., Комарова Н.И., Ильин А.С., Яковенко Ф.Н. Коллекторы нефти и газа, закономерности их распространения в отложениях докембрия и кембрия юга Сибирской платформы // Проблемы регионального и локального прогноза коллекторов. — Минск: Изд-во БелНИГРИ, 1983. — С. 71–76.
 79. Кутукова Н.М., Бирун Е.М., Малахов Р.А. и др. Концептуальная модель строения рифейского природного резервуара Юрубчено-Тохомского месторождения // Нефтяное хозяйство. — 2012. — № 11. — С. 4–7.
 80. Красильникова Н.Б., Антоненко А.А. Определение эффективной пустотности каверново-трещинного карбонатного рифейского коллектора // Промысловая геофизика в XXI-м веке // Мат. Междунар. юбилейной конф. — М.: РГУ нефти и газа, 2011. — С. 57–59.
 81. Ларская Е.С., Горюнова Е.А. Некоторые особенности строения рифейского Юрубченского резервуара в связи с проблемой его нефтегазоносности // Геология нефти и газа. — 1995. — № 4. — С. 25–30.
 82. Постникова И.Е., Постникова О.В., Тихомирова Г.И., Фомичева Л.Н. Карстовая модель рифейского природного резервуара Юрубчено-Тохомского месторождения // Геология нефти и газа. — 2001. — № 3. — С. 10–13.
 83. Поздняков В.А., Мерзликина А.С. Выделение деструктурных зон в карбонатных вендрийских отложениях Восточной Сибири // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. — 2011. — Т. 4, № 4. — С. 410–418.
 84. Харахинов В.В., Шленкин С.И. Нефтегазоносность докембрийских коллекторов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2007. — № 2. — 14 с. URL: www.ngtp.ru.

- ких толщ Восточной Сибири на примере Куюмбинско-Юрубчено-Тохомского ареала нефтегазоаккумуляции. — М.: Научный мир, 2011. — 420 с.
85. Харахинов В.В., Шленкин С.И., Зеренинов В.А. и др. Новые подходы к созданию геологических моделей трещинных резервуаров в древних комплексах Восточной Сибири // Нефтяное хозяйство. — 2012. — № 11. С. 90–97.
 86. Классификация запасов и прогнозных ресурсов теплоэнергетических и промышленных подземных вод (действ. с 1 января 2012 г.). Приказ МПР РФ от 01.09.2011 № 718 // «Российская газета», № 240, 26.10.2011.
 87. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Вахромеев А.Г., Комин М.Ф. Поликомпонентные литиеносные рассолы Сибирской платформы — сырье многоцелевого назначения // Рациональное освоение недр. — 2013. — № 1. С. 44–51.
 88. Вахромеев А.Г. Ключевые аспекты освоения предельно насыщенных металлонесных рассолов Восточной Сибири // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. — 2007. — Вып. 5(31). — С. 61–66.
 89. Вахромеев А.Г. Новое в технологии скважинной добычи глубоких промышленных рассолов Сибирской платформы // Подземная гидросфера: Мат. XX Всерос. совещ. по подземным водам востока России. — Иркутск: Изд-во ООО «Географ», 2012. — С. 508–512.
 90. Вахромеев А.Г., Головин А.П. Опыт освоения проявлений литиеносных рассолов в Иркутской области // Литий России: Минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность: Мат. Всерос. науч.-практич. совещ. с междунар. участием. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. — С. 100.
 91. Вахромеев А.Г. Глубокое бурение и освоение залежей промышленных рассолов с аномальными параметрами на Сибирской платформе // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. — 2010. № 1 (36). — С. 117–128.
 92. Вахромеев А.Г. Знаменский рассолопромысловый проект // Геоэкологические исследования на Лено-Ангарском плато. С.Б. Кузьмин, А.Г. Вахромеев. — Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2003. Гл. 1. — С. 13–69.
 93. Вахромеев А.Г., Данилов В.А., Карпов Ю.А., Кузьмин С.Б. Опыт формирования системы экологической безопасности при разведке и освоении высоконапорных рассолоносных горизонтов (на примере Знаменского месторождения) // Разведка и охрана недр. — 2001. — № 5. — С. 43–48.
 94. Вахромеев А.Г. Способ добычи полезного ископаемого, склонного к температурному фазовому переходу. Патент № 2229587 // Бюллетень. 27.05.2004. № 15.
 95. Вахромеев А.Г. Способ вскрытия пластов, насыщенных крепкими рассолами. Патент № 2365735 (РФ) // Бюллетень. 21.08.2009. № 24.
 96. Вахромеев А.Г. Конструкция глубокой скважины. Заявка № 2007118960 // Приоритет от 21.05. 2007. Решение о выдаче патента от 07.10.07.
 97. Вахромеев А.Г. Способ скважинной добычи жидкого полезного ископаемого, склонного к температурному фазовому переходу. Патент № 2361067 // Бюллетень. 10.07.2009. № 19.
 98. Маркетинговые исследования по проекту «Организация производства по получению карбоната лития и попутной продукции из природных рассолов» // MOST Marketing. — 2010. — 197 с. URL: <http://m-marketing.ru/services>.
 99. Немков Н.М., Рябцев А.Д., Коцупало Н.П. и др. Получение кальциевых продуктов из поликомпонентных рассолов хлоридного кальциево-магниевого типа // Химическая технология. — 2013. — Т. 15, № 8. — С. 451–459.
 100. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д., Зырянова В.Н. и др. Магнезиальные вяжущие материалы из природных высокоминерализованных поликомпонентных рассолов // Химическая технология. — 2010. — Т. 11, № 2. — С. 65–72.
 101. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П. Сорбционное извлечение лития из природных высокоминерализованных рассолов // Химическая технология. — 2004. — № 6. — С. 4–16.
 102. Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В., Рябцев А.Д. Способы получения сорбента $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ для извлечения лития из рассолов // Химия в интересах устойчивого развития. — 1999. — № 7. — С. 249–257.
 103. Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д., Мамылова Е.В. Закономерности взаимодействия солей алюминия с гидроксидом лития в водной среде // Ж. неорг. химии. — 2004. — Т. 49, № 6. — С. 890–894.
 104. Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д., Мамылова Е.В. Синтез $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6] \cdot \text{Cl} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии карбоната лития с растворами хлорида алюминия // Ж. неорг. химии. — 2004. — Т. 49, № 12. — С. 1950–1954.
 105. Порошина И.А., Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т. и др. Кристаллохимические особенности анионных разновидностей двойного гидроксида алюминия, лития // Ж. структурной химии. — 1994. — Т. 35, № 5. — С. 158–165.

106. Рябцев А.Д., Менжерес Л.Т., Коцупало Н.П., Серикова Л.А. Получение гранулированного сорбента на основе $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ безотходным способом // Химия в интересах устойчивого развития. — 1999. — № 7. — С. 343–349.
107. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д., Порошина И.А. и др. Влияние структурных факторов на сорбционные свойства хлорсодержащей разновидности двойного гидроксида алюминия, лития // Ж. прикладной химии. — 2013 — Т. 86. Вып. 4. — С. 518–523.
108. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д., Болдырев В.В. Интеркаляционные процессы в сорбционной технологии извлечения лития из природных рассолов // Химическая технология. — 2011. — Т. 1, № 1. — С. 36–43.
109. Рябцев А.Д. Разработка технологии обогащения гидроминерального сырья // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2005. — № 6. — С. 89–97.
110. Ryabtsev A.D., Kotsupalo N.P., Titarenko V.I. et al. Development of two-stage electrodialysis set up for economical desalination of sea-type artesian and surface water // Desalination. — 2001. — V. 137. — P. 207–214.
111. Рябцев А.Д., Цхай А.А., Маликов В.Ф., Титаренко В.И. Способ получения тампонажных рассолов из природных минерализованных вод и установка для его осуществления. Патент 2157347 (РФ) // Бюллетень. 10.10.2000. № 28.
112. Комплексная переработка минерализованных вод / Под общей редакцией А.Г. Пилипенко. — Киев: Наукова думка, 1984. — 283 с.
113. Титаренко В.И., Рябцев А.Д., Менжерес Л.Т. и др. Способ получения карбоната лития высокой чистоты из литиеносных хлоридных рассолов. Патент № 2283283 (РФ) // Бюллетень. 10.09.06. № 25.
114. Рябцев А.Д., Немков Н.М., Серикова Л.А., Коцупало Н.П. Получение высокочистого моногидрата гидроксида лития из технического карбоната лития методом мембранного электролиза // Ж. прикладной химии. — 2004. — Т. 77. Вып. 7. — С. 1123–1131.
115. Рябцев А.Д., Немков Н.М., Серикова Л.А. и др. Способ получения моногидрата гидроксида лития высокой чистоты из материалов, содержащих Li_2CO_3 . Патент № 2196735 (РФ) // Бюллетень. 20.01.03. № 2.
116. Рябцев А.Д., Серикова Л.А., Коцупало Н.П., Немков Н.М. и др. Способ получения хлорида лития. Патент № 2186729 (РФ) // Бюллетень. 10.08.02. № 22.
117. Кулифеев В.К., Коцупало Н.П. Металлургия лития — время инноваций // Технология металлов. — 2010. — № 12. — С. 2–9.

118. Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д., Мамылова Е.В. и др. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассола. Патент № 2223142 // Бюллетень. 10.02.04. № 23.
119. Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д., Мамылова Е.В. и др. Способ получения сорбента для извлечения лития из рассола. Патент № 2234367 // Бюллетень. 20.08.04. № 23.
120. Рябцев А.Д., Титаренко В.И., Коцупало Н.П. и др. Способ получения литиевого концентрата из литиеносных природных рассолов. Патент № 2516538 // Бюллетень. 20.05.14. № 14.
121. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Кураков А.А. и др. Промышленное получение и характеристика гранулированного сорбента для производства литиевого концентрата из природных рассолов // Химическая технология. — 2013. — Т. 14, № 9. — С. 547–553.
122. Рябцев А.Д., Ягольницер М.А., Коцупало Н.П. и др. Перспективы комплексной переработки литиеносных поликомпонентных рассолов России // Минеральные ресурсы России. — 2007. — № 6. — С. 44–50.
123. Бланк А.Б., Эксперандова Л.П. Разделение водно-солевых эвтектик при помощи направленной кристаллизации // Ж. прикладной химии. — 1979. — Т. 52, № 7. — С. 1635–1636.
124. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. — М.: Химия, 1995. — 303 с.
125. Рябцев А.Д. Перспектива получения брома из высокоминерализованных рассолов Восточной Сибири // Химическая технология. — 2004. — № 5. — С. 2–8.
126. Рябцев А.Д., Вахромеев А.Г., Коцупало Н.П. Высокоминерализованные рассолы — перспективное сырье для получения брома и бромпродуктов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2003. — № 5. — С. 1–9.
127. Вахромеев А.Г., Володченко А.Ф., Жилин А.Г., Овчинников А.И. Способ получения брома. Патент № 2108963 // Бюллетень. 20.04.1998. № 11.
128. Рябцев А.Д., Гущина Е.П., Коцупало Н.П. и др. Способ извлечения брома из бромсодержащих растворов и установка для его осуществления. Патент № 2171862 (РФ) // Бюллетень. 10.08.01. № 36.
129. Рябцев А.Д., Немков Н.М., Серикова Л.А. и др. Получение брома из рассолов Сибирской платформы методом бездиафрагменного электролиза // Химия в интересах устойчивого развития. — 2003. — № 11. — С. 763–769.
130. Рябцев А.Д., Немков Н.М., Титаренко В.И. и др. Способ получения хлора и хлорсодержащих окислителей, установка для его осуществления. Патент № 2315132 (РФ) // Бюллетень. 02.01.08. № 20.

131. Рябцев А.Д., Серикова Л.А., Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т. Способ получения бромистого лития из рассолов. Патент № 2157339 (РФ) // Бюллетень. 10.10.2000. № 28.
132. Рябцев А.Д., Немков Н.М., Коцупало Н.П., Мамылова Е.В. Способ комплексной переработки рассолов хлоридного кальциево-магниевого типа. Заявка № 2013116667 от 11.04.2013.
133. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Вахромеев А.Г. Способ получения бромистого кальция из природных бромсодержащих рассолов хлоридного кальциевого типа. Патент № 2456239 (РФ) // Бюллетень. 20.07.12. № 20.
134. Вахромеев А.Г., Брагина Л.Л., Карпов С.И. Технология получения буровых растворов нового поколения // Сб. трудов ИГУ. — Иркутск: ИГУ, 2001. — С. 20.
135. Фурман А.А. Хлорсодержащие окислители — отбеливающие и дезинфицирующие вещества. — М.: Химия, 1976. — 416 с.
136. Мазанко А.Ф., Камарьян Г.М., Ромашин О.П. Промышленный мембранный электролиз. — М.: Химия, 1989. — 236 с.
137. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т. и др. Способ получения гранулированного хлорида кальция при комплексной переработке рассолов. Патент № 2284298 (РФ) // Бюллетень. 27.09.06. № 27.
138. Доронин Н.А. Металлургия кальция. — М.: Атомиздат, 1959. — 93 с.
139. Ягольницер М.А., Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Оценка эффективности производства продукции при комплексной переработке литийсодержащего сырья // Химия в интересах устойчивого развития. — 2012. — Т. 20, № 1. — С. 55–59.
140. Коцупало Н.П. Производство первичных литиевых продуктов из различных видов литиеносного сырья // Химия в интересах устойчивого развития. — 2012. — Т. 20, № 1. — С. 133–141.
141. Зеликман А.Н., Крейн О.Е., Самсонов Г.В. Металлургия редких металлов. — М.: Металлургия, 1964. — 568 с.
142. Кулифеев В.К., Миклушевский В.В., Ватулин И.И. Литий. — М.: МИСиС, 2006. — 239 с.
143. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т. Перспективы комплексной переработки литиеносных природных рассолов хлоридного натриевого и смешанного типов // Химическая технология. — 2014. — № 3. — С. 129–139.
144. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Вахромеев А.Г. Стратегия организации промышленного комплекса по добыче нефти и переработке попутных поликомпонентных рассолов // Мат. Всерос. конференции. — Новосибирск, 2013. — С. 39–44.
145. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Разработка исходных данных для

- технологического регламента и проектирования опытного предприятия по получению карбоната лития из дренажных рассолов трубки Удачная. — Новосибирск: Экостар-Наутех, 1991. — 46 с.
146. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Серикова Л.А. Способ комплексной переработки рассолов хлоридного кальциевого и магниевого типов. Патент № 2436732 (РФ) // Заявл. 20.10.11.
147. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д., Болдырев В.В. Литий для техники XXI века // Наука в России. — 2011. — № 5. — С. 28–31.
148. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д., Вахромеев А.Г. и др. Поликомпонентные рассолы Сибирской платформы — сырье многоцелевого назначения (обзорная) // Современные технологии освоения минеральных ресурсов: Сб. научных трудов / Под ред. В.Е. Кислякова. — Красноярск, 2013. — Вып. 11. — С. 241–261.
149. Рябцев А.Д., Титаренко В.И., Коцупало Н.П. и др. Способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из литийсодержащих рассолов. Патент № 2455063 // Бюллетень. 11.07.12. № 19.
150. Вахромеев А.Г. Месторождения промышленных поликомпонентных рассолов глубоких горизонтов гидротермальной провинции Сибирской платформы // Вестник ИрГТУ. — 2014. — № 9 (92). — С. 73–78.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АВПД (СГСД) – аномально высокое пластовое давление (сверхгидростатическое давление)
АЛБ – Ангаро-Ленский артезианский бассейн
АМ – аномально высокая минерализация
БАМ – Байкало-Амурская (железнодорожная) магистраль
ГПП – государственное геологическое предприятие
ГИС – геофизические исследования в скважинах
ГКЗ – Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых
ГРР – геологоразведочные работы
ГЭК – Государственная экспертная комиссия
ДГАЛ-Сl – хлорсодержащая разновидность двойного гидроксида алюминия, лития
ЗСБ – зондирование становлением в ближней зоне
КГКМ – Ковыктинское газоконденсатное месторождение
КЛФД – комплексная литий-фторсодержащая добавка
ЛЭП – линия электропередачи
МОВ – метод отраженных волн
МОГТ – метод отраженной глубинной точки, сейсморазведка
МПК – минимальные промышленные концентрации
МПР – месторождение промышленных рассолов
НБА – Непско-Ботуобинская антеклиза
НПВФ – научно-производственная внедренческая фирма
ОАО «КХМЗ» – открытое акционерное общество «Красноярский химико-металлургический завод»
ОАО «НЗХК» – открытое акционерное общество «Новосибирский завод химконцентратов»
ОБ – Оленёкский артезианский бассейн
ООО – общество с ограниченной ответственностью
ОПУ – опытно-промышленная установка

ОПЭ – опытно-промышленная эксплуатация
ОФР – опытно-фильтрационные работы
ПЗП – призабойная зона пласта
ПНР – предельно насыщенные рассолы
ПТС – природно-техническая система
ПХКМ – противогололедный хлоридно-кальциевый материал
РЗЭ – редкоземельные элементы
СВН – структурно-вещественные неоднородности
СДОК – сорбционно-десорбционный обогатительный комплекс
СДОМ – сорбционно-десорбционный обогатительный модуль
ТБ – Тунгусский артезианский бассейн
ТЭО – технико-экономическое обоснование
УВ – углеводороды
ФГМ – физико-геологическая модель
ФЕС – фильтрационно-емкостные свойства
ЧЗ-ВП – частотное зондирование методом вызванной поляризации
ЯБ – Якутский артезианский бассейн
km – коэффициент водопроводимости
PVT – термобарические условия (давление, объем и температура флюида)

Научное издание

Алексеев Сергей Владимирович
Вахромеев Андрей Гелиевич
Коцупало Наталья Павловна
Рябцев Александр Дмитриевич

ПРОМЫШЛЕННЫЕ РАССОЛЫ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

***ГИДРОГЕОЛОГИЯ, БУРЕНИЕ И ДОБЫЧА,
ПЕРЕРАБОТКА, УТИЛИЗАЦИЯ***

Фото на обложке:

Лицевая сторона: Фонтанирующая нефтеразведочная скважина в Иркутской области (фото А.Г. Вахромеева).

Оборотная сторона: Опытно-промышленный сорбционно-десорбционный обогатительный модуль (фото А.А. Куракова)

Литературный редактор *Н.Г. Балукова*
Технические редакторы *Л.П. Алексеева, И.Б. Шенькман*
Компьютерная верстка *Л.П. Алексеевой, Л.И. Шураевой*

Подписано в печать 13.11.14. Формат 70х100/16. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Бумага мелованная. Усл. печ. л. 13,06. Уч-изд. л. 12,5. Тираж 300 экз. Заказ № 47



Отпечатано в типографии «Географ»
664043, Иркутск, бульвар Рябикова, 1д
тел.: 30-89-09.