

УДК 544.723:546.34/62

DOI: 10.21779/2542-0321-2026-41-2-119–128

А. Ш. Рамазанов^{1, 2}, М. А. Каспарова², Д. Р. Атаев¹

Извлечение лития из природных рассолов хлоридного натриево-кальциево-магниевого типа

¹ *Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур РАН; Россия, 367000, Махачкала, пр. Имама Шамиля, 39а; a_ramazanov@mail.ru*

² *Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а*

Аннотация. В статье показаны перспективы комплексного использования природного рассола как стратегически важного литийсодержащего гидроминерального сырья в химической промышленности и курортологии. Предложена базовая технологическая схема переработки самоизливающегося геотермального рассола Берикейского месторождения в Республике Дагестан. Новизна технологии заключается в том, что рассол термически выпаривается до насыщения по NaCl с использованием собственной температуры рассола и имеющегося на месторождении попутного газа и нефтяного конденсата. Литий извлекается из концентрированного рассола с суспензией Al(OH)₃. Внедрение предлагаемой технологии позволит решить острую экологическую проблему по защите прибрежной курортной зоны Каспийского моря от загрязнения, а также будет способствовать снижению зависимости России от поставок карбоната лития из-за рубежа.

Ключевые слова: литийсодержащий рассол, экологическая проблема, комплексное использование, упаривание, технологическая схема.

Введение

Литий является одним из редких и рассеянных металлов, спрос на который будет увеличиваться в связи постоянно растущим использованием электрических и электронных устройств, а также гибридных электромобилей. Существует несколько устоявшихся технологий для получения лития в желаемой форме из его первичных ресурсов, таких как минералы и рассолы. Извлечение лития из его минералов сопряжено с высокими расходами и требует больших энергозатрат.

Для получения соединений лития из рассолов хлориднонатриевого типа требуются аридный климат, огромные площади территории для создания испарительных бассейнов и длительное время для выпаривания. Следовательно, эти процессы не могут быть использованы эффективно и с большой экономической отдачей при извлечении лития из нетрадиционного гидроминерального сырья.

Возможность извлечения лития из рассолов гранулированным сорбентом $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-Cl) описана в монографиях и статьях [1–4], где отмечается, что структура гранулированного сорбента чувствительна и склонна к повреждению. Так, при чрезмерной десорбции лития (более 35 %) ДГАЛ-Cl разлагается с образованием кристаллического гидроксида алюминия, который не проявляет сорбционной активности по отношению к литию.

В работах [5–8] рассматриваются вопросы селективного извлечения лития из природных вод с помощью аморфного гидроксида алюминия, синтезированного в самой воде. Следует отметить, что при этом образуется литий-алюминиевый концентрат (ЛАК) с неудовлетворительными седиментационными и фильтрационными характеристиками.

С началом производства соединений лития из саларов в Южной Америке сотрудниками ВНИИХТ Минсредмаша СССР совместно с сотрудниками ИХТТиМС СО РАН была разработана технологическая схема комплексной переработки литийсодержащих рассолов Берикейского месторождения [9]. Однако практическая реализация этих разработок не была осуществлена [10]. В связи с этим и сегодня, в рамках решения экономических и экологических задач региона, разработка технологии комплексного освоения литийсодержащих природных рассолов месторождений Республики Дагестан с высоким содержанием магния и щелочноземельных металлов остается актуальной проблемой этому вопросу и посвящена данная работа.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся геотермальный рассол Берикейского месторождения (далее – рассол).

Состав рассола определяли с применением: высокоточного спектрометра ContrAA 700 (Германия), газового хроматографа Agilent Technologies 7820A GC System Maestro, оснащенного масс-селективным детектором Agilent Technologies 5975 Series MSD (США), системы капиллярного электрофореза Капель 105М (ООО «Люмекс–Маркетинг», Россия), люминесцентного анализатора жидкости «Флюорат-02» (ООО «Люмекс–Маркетинг», Россия).

Результаты и их обсуждение

Берикейское месторождение представляет собой озеро (рис. 1), стекающее по дренажной канаве в Каспийское море, с примерным дебитом 1500–1600 м³/сутки и температурой около 50 °С [11].



Рис. 1. Фото Берикейского месторождения литийсодержащего рассола

Сбрасываемый сотнями грифонами рассол хлоридного натриево-кальциево-магниевого типа с минерализацией до 75 г/л, содержащий углекисло-углеводородные газы, загрязняет объекты окружающей среды (воздух, почву и водный объект) Каякент-Берикейской курортной зоны и шельфа Каспия, в том числе в поселке Сегеляр.

В табл. 1 представлены средние значения результатов химического анализа проб рассола за 2021–2025 годы.

Таблица 1. Характеристика рассола Берикейского месторождения Республики Дагестан

Компонент	Содержание, мг/дм ³	Компонент	Содержание, мг/дм ³
Li ⁺	39–42	Cl ⁻	43 519
K ⁺	590	Br ⁻	200
Na ⁺	26 612	I ⁻	17
Rb ⁺	3,6	HCO ₃ ⁻	1 350
Cs ⁺	0,6	SO ₄ ²⁻	9
Mg ²⁺	270	H ₃ BO ₃	452
Ca ²⁺	1 400	H ₃ SiO ₃	24
Sr ²⁺	260	Минерализация	75 000
Ba ²⁺	230	ХПК, мгО ₂ /дм ³	720

Геобщ.	23	Мех. примеси	1 460
Растворенный газ, % объем		Спонтанный газ, % объем	
CO ₂	77.5	CO ₂	55.5
CH ₄	22.5	CH ₄	41.0
N ₂	не обн.	N ₂	3.5
Газонасыщенность, см ³ /дм ³	10.32	CO ₂ свобод., мг/дм ³	590

В составе рассола не обнаружены: тяжелые металлы – ртуть, свинец, кадмий, ванадий, хром, кобальт; токсичные органические вещества. Рассол не обладает повышенной радиоактивностью, в составе растворенных газов сероводород не обнаружен. По содержанию лития, рубидия, цезия, йода и брома рассол можно отнести к промышленному гидроминеральному сырью стратегически важных элементов, так как в России установлены условные минимальные концентрации в промышленных водах, мг/дм³: Li⁺ – 10, Rb⁺ – 3, Cs⁺ – 0.5, I[–] – 10 и Br[–] [12].



Рис. 2. Схема комплексного использования литийсодержащего рассола Берикейского месторождения Республики Дагестан

По заключению Пятигорского научно-исследовательского института курортологии и физиотерапии рассол относится к бальнеологической группе бромных йодных минеральных вод и рекомендован для наружного применения. С момента образования техногенное минеральное озеро стало популярным лечебно-бальнеологическим объектом для населения в Дербентском районе. Однако для эффективного использования рассола в бальнеологических целях на месторождении до настоящего времени не созданы соответствующие санитарно-эпидемиологические условия. В связи с этим предлагается организовать на месторождении комплекс, позволяющий исполь-

зовать рассол как многокомпонентное стратегическое литийсодержащее гидроминеральное сырье для химической промышленности и бальнеологии по схеме (рис. 2).

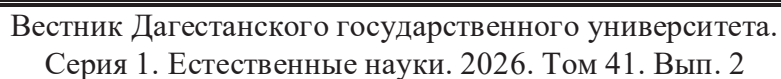
Вначале рассол из озера (1) подается в реактор (2), где очищается от механических примесей и остаточной нефти, а затем часть очищенного рассола подается в корпус (3) для принятия ванн в бальнеологических целях. После чего объединенный рассол подвергается термическому упариванию (4) вплоть до насыщения по NaCl, используя для этой цели собственную температуру рассола и попутный газонефтяной конденсат, имеющийся на месторождении.

В результате такой операции объем перерабатываемого рассола уменьшается в 5 раз. Сконцентрированный рассол становится промышленным сырьем не только лития, натрия, рубидия, цезия и йода, но и калия, магния, стронция, брома и бора (табл. 2). При этом на 1 объем сконцентрированного рассола получаем 4 объема пресной (деминерализованной) воды, которая полностью обеспечит потребности в промывной воде химического производства (5), а остаток воды можно будет использовать для других хозяйственных целей.

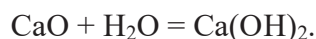
Таблица 2. Характеристика Берикейского рассола до и после концентрирования

Показатель	Рассол, очищенный от механических примесей	Рассол, сконцентрированный в 5 раз	Минимальное содержание в промышленных водах [12]
pH	7.5–8.5	6.4–6.5	
ρ , г/см ³	1.049, 1.045	1.201	
Li ⁺	42	210	10
Rb ⁺	3.7	18	3
Cs ⁺	0.7	3.5	0.5
Na ⁺	24 060	120 300	20 000
K ⁺	580	2 900	350
Mg ²⁺	275	1 376	1 000–5 000
Ca ²⁺	1 410	7 050	–
Sr ²⁺	292	1 460	300
Ba ²⁺	262	1 310	–
Cl [–]	41 120	205 320	30 000
I [–]	15	77	10
Br [–]	180	885	200
H ₃ BO ₃	330	1 650	600
Сухой остаток, г/дм ³	68	340	–

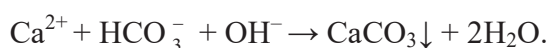
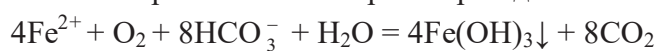
На основе патента РФ [13] разработана принципиальная схема получения карбоната лития высокого качества из сконцентрированного рассола Берикейского месторождения (рис. 3).



Водоподготовка. В связи с тем, что исходный рассол содержит более 1.4 г/дм³ механических примесей неорганической и органической природы, Fe²⁺ и HCO₃⁻ (табл. 1), рассол перед вакуум-упариванием подвергается обработке до pH 7.5–8.5 известковой пастой, полученной гашением извести промывной водой со стадии промывки Mg(OH)₂:



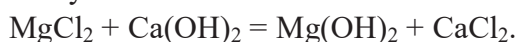
Для окисления Fe²⁺ и перемешивания в реактор подают сжатый воздух:



Осадки Fe(OH)₃ и CaCO₃ способствуют очистке рассола от механических примесей и растворимых органических веществ [14]. Шлам можно использовать в качестве стройматериала; очищенный рассол поступает на стадию упаривания.

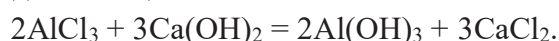
Вакуум-упаривание. Процесс упаривания рассола протекает при температуре 45–50 °С и разрежении –0.9 кг/см². Для поддержания температуры испарения используется имеющийся на месторождении спонтанный газ, содержащий метан (табл. 1) и (или) газонефтяной конденсат. В результате данной операции получают насыщенный по NaCl рассол с плотностью 1.201 г/см³ и pH 6.4–6.5, а также деминерализованная вода. Сконцентрированный литийсодержащий рассол направляют на получение товарных продуктов, а деминерализованную воду – на промывку осадков и приготовление необходимых реагентов.

Осаждение магния. Известно [14], что при использовании свежесозданного гидроксида алюминия для разделения лития от макрокомпонентов щелочных и щелочноземельных металлов и его концентрирования в виде ЛАК необходимо осадить магний из рассола, так как из-за близости ионных радиусов в процессе сорбции из макрокомпонентов с Li⁺ конкурирует только Mg²⁺. Для осаждения магния в виде Mg(OH)₂ используют известковую пасту:

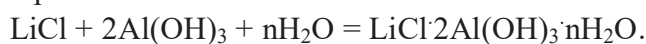


Процесс осуществляют в реакторе с мешалкой при температуре 20–60 °С, перемешивая суспензию в течение 60 минут; избыток Ca(OH)₂ – 10 % от стехиометрии реакции. Осадок Mg(OH)₂ сгущают, фильтруют, промывают водой, высушивают при 100 °С и упаковывают в виде продукта «порошок магнезиальный каустический».

Осаждение лития. Для сорбционного извлечения лития из рассола в виде ЛАК используют суспензию Al(OH)₃ и CaCl₂, полученную взаимодействием раствора хлорида алюминия с гидроксидом кальция.



Процесс сорбции лития из рассола осуществляют при температуре 20–60 °С в течение 30–60 минут при 9.0±0.5:

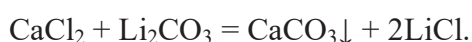


Для обеспечения степени извлечения Li⁺ более 95 % из сконцентрированного рассола необходимо вводить 2.5–3.0 моля сорбента на один моль лития. Для обеспечения такой же степени извлечения Li⁺ из исходного рассола требуется дозировка гидроксида алюминия из расчета мольного отношения Al(OH)₃ к Li⁺ 4–5 моля [14].

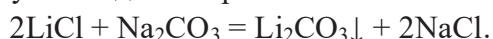
Пульпу осадка ЛАК сгущают, фильтруют, промывают. Фильтрат направляют на получение хлористого натрия, а промывную воду – на стадию вакуум-упаривания рассола до насыщения по NaCl.

Промытый ЛАК обрабатывают в аппарате Сокслет водой со стадии промывки осадка CaCO₃.

Очистку раствора LiCl от примесей Ca²⁺ осуществляют действием раствора Li₂CO₃:



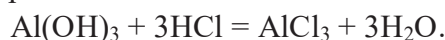
Обработка 4–5 навесок ЛАК одним объемом воды позволяет получить раствор LiCl с концентрацией 145–150 г/дм³, из которого действием раствора карбоната натрия при 90 °С в течение 30 минут осаждают карбонат лития:



Осадок Li₂CO₃ фильтруют, промывают, высушивают при 100 °С, в результате получают продукт с содержанием основного вещества (Li₂CO₃) более 99,5 %.

Фильтрат направляют на очистку раствора LiCl от примеси Ca²⁺, а промывную воду – на приготовление раствора Na₂CO₃.

Осадок Al(OH)₃, полученный после обработки ЛАК в Сокслете, направляют на приготовление раствора хлорида алюминия:



Заключение

Таким образом, концентрирование рассола до насыщения по NaCl позволяет уменьшить расход сорбента для получения 1 тонны Li₂CO₃ примерно на 40 %, соответственно на столько же уменьшается расход кислоты соляной и гидроксида кальция. Так как объем рассола уменьшается в 5 раз, то 1 тонну Li₂CO₃ можно получить переработкой 1 000 м³ сконцентрированного рассола вместо 5 000 м³ исходного рассола. Для этого на технологических операциях по осаждению Mg²⁺ и сорбционному извлечению Li⁺ потребуются реакторы с рабочими объемами в 5 раз меньшими, чем при переработке исходного рассола. Примерно в 1.5 раза уменьшится рабочий объем реакторов и на технологической операции по переработке ЛАК на карбонат лития.

Внедрение предлагаемого способа получения карбоната лития из всего ресурса рассола Берикейского месторождения в промышленном масштабе позволит получить по низкой себестоимости около 2 000 т карбоната лития и другой химической продукции, что повысит экономические показатели региона и будет способствовать уменьшению импортной зависимости страны от поставки карбоната лития. При этом также будет решена многолетняя острая экологическая проблема защиты прибрежной курортной зоны Каспийского моря от химического загрязнения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-00270-26-00).

Литература

1. Коцупало, Н. П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия с солями лития и их использование в промышленной практике / Н. П. Коцупало, А. Д. Рябцев. – Новосибирск: ГЕО, 2016. – 155 с.
2. Paranthaman, M. P. Recovery of Lithium from Geothermal Brine with Lithium-Aluminum Layered Double Hydroxide Chloride Sorbents / M. P. Paranthaman, L. Li, J. Luo et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2017. Vol. 51. – Pp. 13481–13486. – DOI: [10.1021/acs.est.7b03464](https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03464)
3. Liu, Y. A review of lithium extraction from natural resources / Y. Liu, B. Ma, Y. Lü et al. // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2023. Vol. 30. – Pp. 209–224. – URL: <https://doi.org/10.1007/s12613-022-2544-y>
4. Li, D. Phase Chemistry for Hydration Sensitive (De)intercalation of Lithium Aluminum Layered Double Hydroxide Chlorides / D. Li, N. Zhang, D. Gao et al. // *ACS Materials Au*. 2024. No. 4. – Pp. 45–54. – DOI: [10.1021/acsmaterialsau.3c00063](https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.3c00063)
5. Xiao, X. L. Study on $\text{Al}(\text{OH})_3$ Precipitate Lithium from Brine [Dissertation] / X. L. Xiao // Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences. – Xining, 2005. – P. 24.
6. Hamzaoui, A. H. Operating conditions for lithium recovery from natural brines / A. H. Hamzaoui, H. Hammi and A. M'nif // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. Vol. 52, no. 12. – Pp. 1859–1863.
7. Yang, HJ. Optimization of operation conditions for extracting lithium ions from calcium chloride-type oil field brine / HJ. Yang, Qh. Li, B. Li et al. // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2012. Vol. 19, no. 4. – Pp. 290–294. – DOI: [10.1007/s12613-012-0553-y](https://doi.org/10.1007/s12613-012-0553-y)
8. Zhang, Ye. Systematic review of lithium extraction from salt-lake brines via precipitation approaches / Y. Zhang, Y. Hu, L. Wang, W. Sun // *Minerals Engineering*. 2019. Vol. 139. – P. 105868. – DOI: [10.1016/j.mineng.2019.105868](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105868)
9. Остроушко, Ю. И. Гидроминеральное сырьё – неисчерпаемый источник лития / Ю. И. Остроушко, Л. В. Дегтярёва. – Москва: ЦНИИатоминформ, 1999. – 64 с.
10. Болдырев, В. В. Литиеносные поликомпонентные глубинные рассолы гидроминеральной провинции Сибирской платформы и их использование в качестве сырьевой базы для создания новых производств в Иркутской области / В. В. Болдырев, Н. М. Буйнов, А. Г. Вахромеев и др. // *Вестник Российской академии наук*. 2025. Т. 95, № 9. – С. 16–26. – DOI: [10.7868/S3034520025090021](https://doi.org/10.7868/S3034520025090021)
11. Алхасов, А. Б. Комплексное освоение рассолов Берикейского месторождения / А. Б. Алхасов, Д. А. Алхасова // *Теплоэнергетика*. 2024. № 5. – С. 101–106. – DOI: [10.56304/S0040363624050023](https://doi.org/10.56304/S0040363624050023)
12. Бондаренко, С. С. Минеральное сырьё. Воды промышленные / С. С. Бондаренко. – М.: Геоинформмарк. 1999. – 45 с.
13. Рамазанов А. Ш., Алхасов А. Б., Алхасова Д. А., Каспарова М. А. Способ получения карбоната лития высокого качества из литийсодержащих геотермальных вод хлоридного типа // Патент на изобретение RU 2853144 С2. Опубл. 22.12.2025. Бюл. № 36.

14. Рамазанов, А. Ш. Получение карбоната лития высокого качества из литийсодержащих природных рассолов / А. Ш. Рамазанов, Д. Р. Атаев, М. А. Каспарова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64, вып. 4. – С. 52–58. – DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6238

Поступила в редакцию 2 июня 2026 г.

Принята 12 июня 2026 г.

UDC 544.723:546.34/62

DOI: 10.21779/2542-0321-2026-41-2-119–128

Extraction of Lithium From Natural Sodium-Calcium-Magnesium Chloride Brines

A. Sh. Ramazanov^{1, 2}, M. A. Kasparova², D. R. Ataev¹

¹ *Institute for Geothermal Research and Renewable Energy of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences; Russia, 367030, Makhachkala, Imam Shamil av., 39a; a_ramazanov_@mail.ru*

² *Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a*

Abstract. The prospects of integrated use of natural brine as a strategically important lithium-containing hydromineral raw material in the chemical industry and balneology are shown in the article. A basic technological scheme for processing self-draining geothermal brine from the Berikeysoye deposit in the Republic of Dagestan is proposed. The novelty of the technology lies in the fact that the brine is thermally evaporated to NaCl saturation using the brine's own temperature and associated gas and oil condensate available in the field. Lithium is extracted from concentrated brine with Al(OH)₃ suspension. The introduction of the proposed technology will solve the acute environmental problem of protecting the coastal resort area of the Caspian Sea from pollution, and will also help reduce Russia's import dependence on the supply of lithium carbonate from abroad.

Keywords: lithium-containing brine, environmental problem, integrated use, evaporation, technological scheme.

Received 2 June, 2026

Accepted 12 June, 2026