

ФАКТОРЫ, ТЕНДЕНЦИИ И УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНАЛЬНЫХ ЭКОНОМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 66.081; 66.087

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ОТРАСЛИ ДОБЫЧИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЭКОНОМИКИ ЧЕЧЕНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

Коды JEL: L19

Сызранцев В. В., кандидат физико-математических наук, Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М. Д. Миллионщикова, г. Грозный, Россия
E-mail: vvveliga@mail.ru; SPIN-код: 4028-4479

Миццаев М. Ш., доктор технических наук, профессор, ректор, Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М. Д. Миллионщикова, г. Грозный, Россия
E-mail: info@gstou.ru; SPIN-код: 1468-4932

Салгириев Р. Р., доктор экономических наук, доцент, Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М. Д. Миллионщикова, г. Грозный, Россия
E-mail: rsalgiriev@mail.ru; SPIN-код: 4542-9218

Шаипов А. А., кандидат геолого-минералогических наук, доцент, заведующий кафедрой прикладной геологии, Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М. Д. Миллионщикова, г. Грозный, Россия
E-mail: a.shaipov@gmail.com; SPIN-код: 1804-4424

Сайдумов М. С., кандидат технических наук, доцент, Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М. Д. Миллионщикова, г. Грозный, Россия
E-mail: saidumov_m@mail.ru; SPIN-код: 4007-8871

Алиев И. О., лаборант-исследователь, Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М. Д. Миллионщикова, г. Грозный, Россия
E-mail: ismailjojox@mail.ru; SPIN-код: отсутствует

Поступила в редакцию 25.11.2024. Принята к публикации 02.12.2024

Аннотация

Актуальность темы. Статья посвящена исследованию перспектив диверсификации экономики Чеченской Республики с точки зрения развития новых добывающих отраслей экономики. Бурный рост спроса на литий (литий-ионные батареи и т. д.) требует расширения возможностей по его добыче и снижения его себестоимости. Извлечение лития из рассолов соленых озер, геотермальных рассолов, морской воды вызывает всё больший интерес во всем мире как альтернатива добычи литиевой руды из-за обширных запасов и сравнительно низкой себестоимости. В настоящее время для извлечения лития из рассолов широко применяются традиционные технологии, основанные на испарении и осаждении литиевых солей. Однако они имеют ограниченную производительность и приводят к значительному загрязнению окружающей среды. В последнее время внимание исследователей нацелено на создание технологий по восстановлению лития различными электрохимическими, мембранными и аналогичными технологиями, которые могут преодолеть эти недостатки.

Цель. Оценка перспектив развития отрасли добычи редкоземельных металлов для экономики Чеченской республики.

Методология. В качестве ключевых научных подходов были использованы: экспериментальный и процессный. Основными методами научного познания выступили: анализ и обобщение. Информационную базу составили научные публикации по соответствующему профилю исследования, открытые источники сети Internet, собственные экспериментальные разработки.

Результаты и выводы. На сегодняшний день Чеченская Республика рассматривается как основной регион в Северо-Кавказском федеральном округе по добыче углеводородного сырья. В то же самое время необходимо констатировать тот факт, что в масштабах страны доля региона в нефтедобыче довольно незначительна. Требуется анализ возможностей развития других добывающих отраслей экономики региона. По оценкам экспертов Северо-Кавказский федеральный округ располагает уникальным сочетанием бальнеологических ресурсов — минеральными питьевыми водами, термальными водами и лечебной грязью. На Северном Кавказе сосредоточено более 30 % всех российских ресурсов минеральных вод, более 70 % запасов термальных вод страны. Регион обладает достаточно большим запасом редкоземельных металлов. Рассмотрены принципы, преимущества и недостатки существующих и разрабатываемых технологий восстановления лития, в частности их селективность, ограничения по масштабированию и влияние на окружающую среду.

Область применения. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FZNU-2023-0004 Исследование проблем устойчивого развития Северо-Кавказского макрорегиона в условиях глобальных и национальных вызовов).

Ключевые слова: Региональная экономика, отраслевая экономика, восстановление лития, ресурсы жидкого лития, электрохимические технологии, мембранные технологии, сорбционные методы.

UDC 66.081; 66.087

PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF THE RARE EARTH METALS MINING INDUSTRY FOR THE ECONOMY THE CHECHEN REPUBLIC

JEL codes: L19

Syzrantsev V. V., Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Grozny State Petroleum Technical University named after Academician M. D. Millionshchikov, Grozny, Russia;
E-mail: vvveliga@mail.ru; SPIN-code: 4028-4479

Mintshev M. S., Doctor of Technical Sciences, Professor, Rector, Grozny State Petroleum Technical University named after Academician M. D. Millionshchikov, Grozny, Russia;
E-mail: info@gstou.ru; SPIN-code: 1468-4932

Salgiriev R. R., Doctor of Economics, Associate Professor, Grozny State Petroleum Technical University named after Academician M. D. Millionshchikov, Grozny State Petroleum Technical University named after Academician M. D. Millionshchikov, Grozny, Russia;
E-mail: rsalgiriev@mail.ru; SPIN-code: 4542-9218

Shaipov A. A., Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Applied Geology, Grozny State Petroleum Technical University named after Academician M. D. Millionshchikov, Grozny, Russia;
E-mail: a.shaipov@gmail.com; SPIN-code: 1804-4424

Saidumov M. S., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Grozny State Petroleum Technical University named after Academician M. D. Millionshchikov, Grozny, Russia;
E-mail: saidumov_m@mail.ru; SPIN-code: 4007-8871

Aliev I. O., Research Laboratory Assistant, Grozny State Petroleum Technical University named after Academician M. D. Millionshchikov, Grozny, Russia;
E-mail: ismailjoix@mail.ru; SPIN-code: missing

Abstract

The relevance of the topic. The article is devoted to the study of the prospects for the diversification of the economy of the Chechen Republic from the point of view of the development of new extractive industries. The rapid growth in demand for lithium (lithium-ion batteries, etc.) requires expanding its production capabilities and reducing its cost. Lithium extraction from brines of salt lakes, geothermal brines,

and seawater is of increasing interest worldwide as an alternative to lithium ore mining due to its extensive reserves and relatively low cost. Currently, traditional technologies based on evaporation and precipitation of lithium salts are widely used to extract lithium from brines. However, they have limited performance and lead to significant environmental pollution. Recently, the attention of researchers has been focused on the creation of lithium recovery technologies using various electrochemical, membrane and similar technologies that can overcome these disadvantages.

Goal. Assessment of the prospects for the development of the rare earth metals mining industry for the economy of the Chechen Republic.

Methodology. The key scientific approaches were used: experimental and process-based. The main methods of scientific knowledge were: analysis and generalization. The information base was made up of scientific publications on the relevant research profile, open Internet sources, and own experimental developments.

Results and conclusions. Today, the Chechen Republic is considered as the main region in the North Caucasus Federal District for the extraction of hydrocarbons. At the same time, it is necessary to state the fact that the share of the region in oil production is quite insignificant on a national scale. An analysis of the development opportunities of other extractive industries in the region is required. According to experts, the North Caucasus Federal District has a unique combination of balneological resources - mineral drinking waters, thermal waters and therapeutic mud. More than 30 % of all Russian mineral water resources and more than 70 % of the country's thermal water reserves are concentrated in the North Caucasus. The region has a fairly large reserve of rare earth metals. The principles, advantages and disadvantages of existing and developing lithium recovery technologies are considered, in particular their selectivity, scaling limitations and environmental impact.

The scope of application. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic no. FZNU-2023-0004 Study of the problems of sustainable development of the North Caucasus macroregion in the context of global and national challenges).

Keywords: Regional economy, sectoral economy, lithium recovery, liquid lithium resources, electrochemical technologies, membrane technologies, sorption methods.

DOI: 10.22394/1997-4469-2024-67-4-24-52

Введение

В настоящее время мы вступили в период быстрых изменений, которые по своей масштабности и важности могут быть определены как новая технологическая революция, которая фундаментально изменит всё, что нас окружает. Ее отличает развитие глобальных сетей, искусственный интеллект, переход на возобновляемые источники энергии, переход от металлургии к композитным материалам, 3D-принтеры, нейросети, биотехнологии. Одним из важнейших направлений этого процесса является создание и использование новых материалов, в том числе содержащих ряд минеральных солей Li, Rb, Cs, Sr и др, в огромных по сравнению с прошлым столетием объемах.

Что касается лития, то значительный рост мирового уровня его потребления связан с применением литий-ионных батарей в электромобилях, ноутбуках, видеокамерах, мобильных/смартфонах и других электронных мобильных устройствах (35 %). Кроме того, в последние годы значительно возросла потребность в литии в таких областях, как стекольная и керамическая промышленность (32 %), смазочная (9 %), металлургическая промышленность (6 %), а также химическая/фармацевтическая промышленность (9 %), производство синтетических полимеров

(4 %) [1]. Сырьевые ресурсы лития в мире оцениваются Геологической службой США (USGS) в 98 млн тонн.

В настоящее время извлечение лития из минералов является более быстрым и эффективным, чем из гидроминерального сырья (ГМС) из-за высокого содержания лития в минералах. Однако оно требует большое количество электрической энергии и специальных веществ для кислотной/щелочной обработки и хлорирования, что значительно снижает рентабельность производства. Из-за этого горнорудное производство в настоящее время с трудом выдерживает конкуренцию, вследствие разработки богатейших источников литиевого ГМС в Южной Америке, а также общего снижения цен на литий. Наличие такой конкуренции делает актуальными разработку эффективных технологий селективного извлечения лития уже разведанных месторождений ГМС. Из различных источников известно, что в одной только Чеченской Республике сосредоточены большое количество месторождений геотермальных вод, где в определенном количестве содержатся различные химические элементы, востребованные в разных отраслях промышленности [46, 46, 57].

Принципиальной трудностью разработки ГМС является то, что концентрация ионов

лития в ГМС зачастую очень низка (от 100 до 1000 мг/л). Кроме этого, высоко количество примесей в виде ионов Na^+ , Mg^{2+} , K^+ и Ca^{2+} и др. так, что соотношение Mg/Li может даже превышать 1800:1 [2]. Новые методы добычи лития, описанные далее, рассматривают в качестве его источника и морскую воду. Хотя концентрация Li в ней составляет всего 0.17 мг/л, но общее количество лития в ней очень велико, и может быть экономически оправдано [3]. Для геотермальных рассолов концентрация лития может составлять 10—20 ppm, что также откладывает их использование на будущее [3]. Таким образом, со стороны промышленности присутствует высокий спрос на новые технологии, которые смогут эффективно извлекать из ГМС литий низкой концентрации, окруженный другими элементами.

Методы

Для этого используются и разрабатываются следующие технологии: классическая галургическая схема переработки рассолов с многостадийной упаркой, смешанная галургическая схема, где используют химическое осаждение и экстракцию растворителем [4], а также электрохимические методы [5], сорбция, мембранные технологии [6], экстракция [7] и другие

методы. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, которые будут проанализированы в данной работе с целью оптимизации процесса добычи в условиях конкретных источников сырья.

Классификация ГМС, основанная на составе, минерализации, содержании микрокомпонентов (Li , I , Br), предложенная в работе [8], базируется на нескольких параметрах, важных для выбора технологической переработки рассолов. Первый параметр — это непосредственно содержание лития. Второй — это параметр R , равный отношению суммарной концентрации примесей Mg , Ca , Sr , Ba ($C_{\text{цзм}}$) к концентрации Li : $R = \Sigma C_{\text{цзм}}/C_{\text{Li}}$. И третий — это общая минерализация рассола. В таблице 1 приведены примеры вместе с составами минерализации рассолов, позволяя провести их классификацию.

В настоящее время для извлечения лития широко используются природные рассолы хлоридно-натриевого типа, в которых доля примесей магния и кальция относительно невелика, а показатель R лежит в пределах от 3 до 24. Возможность осаждения литиевых солей в естественных бассейнах, и простота самой технологии позволяет производителям выйти на высокие экономические показатели для галургической технологии [8].

Таблица 1

Характеристика известных источников ГМС

№ п/п	Страна (месторождение)	Концентрация Li , кг/м ³	R	Общая минерализация рассола	Соотношение Mg/Li
1	США (Сильвер-Пик)	0.44	2.9	220	1.6
2	Чили (Атакама)	0.5—0.2	6—24	400	57—23
3	Боливия (Де-Юни)	0.8—2.0	9—21	400	21—8.3
4	РФ (Тарумовское)	0.2	60	210	4
5	КНР, Цинхай (Дунтай)	0.49	60	330	60
6	КНР, Цинхай (Илипин)	0.96	117	450	112.3
7	РФ, респ. Саха (Удачинский комплексе)	0.41	192	360	27.3
8	РФ, Краснояр. край (Сухотунгуское)	0.22	310	375	43.2
9	РФ, Эвенкия (Верхнекостинское)	0.45	210	444	24.9
10	РФ, Иркутская обл. (Знаменское)	0.48	340	503	59.4
11	РФ, Иркутская обл. (Ковыктинское)	0.39	470	544	74.4
12	РФ, респ. Дагестан (Берикейское)	0.042	40	70	6.4
13	РФ, респ. Дагестан (Южносухокумское)	0.041	213	110	17.1

1. Испарение (галургическая схема)

Традиционные технологии восстановления лития включают солнечное испарение и осаждение, экстракцию растворителем, адсорбцию, а также ионный обмен, которые в последнее время интенсивно разрабатываются и применяются для восстановления лития [4]. Среди традиционных технологий солнечное испарение и осаждение с простым рабочим процессом и низкой стоимостью обеспечивает около 80 %

лития на рынке. Он состоит из нескольких стадий осаждения и кристаллизации Li_2CO_3 [4].

Для получения качественного лития рассолы необходимо концентрировать до нескольких тысяч ppm лития с удалением различных примесей. Учитывая капитальные затраты, использование химических веществ, а также интенсификацию процесса, очевидно, что цикл процесса солнечного испарения требует много времени (до 24 месяцев), сильно зависит от метеороло-

гических условий и других условий эксплуатации [9]. В частности, для очистки Li всегда требуется большая производственная площадка и большое количество химикатов, а также воды, что приводит к высокому расходу ресурсов и к экологическим проблемам [9].

Примером галургической технологии является разработка на озере Сильвер-Пик (США), где ГМС извлекается из скважин погружными насосами, после чего на дне высохшего озера в несколько этапов происходит испарение воды.

Кроме него, важнейшее место в качестве источника ГМС занимают сланы Южной Америки, где ГМС имеет концентрацию лития 1.0—2.5 кг/м³, а содержание лития в концентрате превышает 40 кг/м³. В основу технологии положено стадийное солнечное упаривание ГМС, когда происходит поэтапное осаждение примесей, повышая тем самым долю лития. Следующим этапом является также очищение литиевого концентрата от магния известковым молоком, от кальция содой. На финальной стадии осаждают карбонат лития с чистотой около 99 %.

Недостатком галургической схемы является использование большого количества извести, которая связывает сульфат-ионы и магний. В процессе осаждения этих солей, связывается значительное количество лития, приводя к его потерям. Другим существенным недостатком такой технологии значительное количество времени (до двух лет) необходимое для реализации цикла испарения.

Широкое применение этой технологии не остановило процесс её улучшения и адаптации к особенностям области добычи.

Для получения Li₂CO₃ высокой степени чистоты из литиеносных хлоридных растворов была разработана технология [10], включающая получение хлоридного литиевого концентрата, очистку его от основного количества примесей Ca, Mg, SO₄; реагентное осаждение Li₂CO₃ из очищенного раствора LiCl пульпой бикарбоната аммония промывку Li₂CO₃, отделение осадка от остаточных примесей маточного раствора и его сушку. Содержание хлорида аммония в получаемом таким методом Li₂CO₃ сводится к минимуму путем его прокаливании при температуре выше 200°C. Основным недостатком этого метода является использование в качестве расходуемого реагента-осадителя относительно дорогостоящего бикарбоната аммония.

В качестве примера дальнейшей адаптации галургических методов можно привести кальцинатный способ [11], где применение дешевого известняка в качестве карбонатсодержащего реагента позволяет снизить себестоимость Li₂CO₃ на 15—20 %. Эта технология включает 3 стадии:

1) Термическое разложение известняка с получением негашеной извести (CaO) и углекислого газа.

2) Обработка литийсодержащего раствора газовой смесью NH₃ и CO₂, с получением осадка Li₂CO₃ и маточного раствора, содержащего аммонийную соль (NH₄Cl, или NH₄NO₃, или (NH₄)₂SO₄).

3) Кальцинация раствора аммонийной соли, для воспроизводства аммиака, который возвращают на операцию осаждения Li₂CO₃ [11].

Как уже было сказано, по галургические технологии могут быть использованы для переработки ГМС хлоридно натриевого типа с R = 3—24, в основном распространенное на американском континенте. Однако ГМС с R > 24, содержащее значительные концентрации ионов магния и щелочноземельных металлов (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺), требуют предварительную очистку, так как карбонаты щелочноземельных элементов менее растворимы, чем Li₂CO₃. Извлечение лития из таких ГМС может быть проведено через селективные методы экстракции и сорбции, электрохимическое осаждение, мембранные методы. В настоящее время самым простым и технологичным приемом, реализованным в промышленном масштабе, является сорбционное извлечение лития из ГМС на основе сорбентов, селективных к ионам лития, с последующей его десорбцией и получением растворов, содержание лития в которых существенно выше, а показатель R многократно ниже, чем в исходном ГМС [12].

2. Сорбционные методы

Сорбционные методы являются самой значительной в настоящее время альтернативой для галургической схемы извлечения лития из рассолов и вод морского типа. Наиболее селективными сорбционными свойствами к Li⁺ обладают простые и гидратированные оксиды марганца, титана, ниобия, сурьмы, олова и некоторых других элементов, а также композиционные материалы на их основе [13].

Для переработки ГМС с высоким pH разработаны селективные сорбенты ионно-ситового действия, имеющие по литию высокую сорбционную ёмкость от 1 до 12 ммоль/г. Важнейшим их недостатком, является дорогостоящая матрица и высокая трудоемкость их многоступенчатого синтеза. Кроме этого, сорбенты ионно-ситового действия пригодны для работы с ГМС с низким содержанием лития (до 40г/л). Кроме этого, их матрицы на основе MnO₂ теряют сорбционную активность в ГМС, содержащих ионы Br [14].

В связи высокими адсорбционными свойствами, экологической безопасностью и доступностью значительный интерес в качестве сорбентов представляют собой активированные угли. При адсорбции на них, катионы металлов либо связываются за счет ионного взаимо-

действия (щелочные металлы), либо образуют ковалентные связи с поверхностью угля, образуя малодиссоциированные соединения типа хелатных комплексов.

Известно значительное количество способов сорбции лития из ГМС за счет использования сорбентов на основе разных солей алюминия:

1. Двойной гидроксид алюминия и лития (ДГАЛ-С). Здесь используется способность ДГАЛ-С высвободить часть LiCl и вновь восстанавливать состав при обработке литийсодержащим раствором. Дефицит LiCl в составе обуславливает сорбционную активность ДГАЛ-С по отношению к литию, составляющую до 7 мг/г.

2. Извлечение Li^+ аморфным $\text{Al}(\text{OH})_3$ основано на добавлении в ГМС растворимой соли алюминия в количестве, превышающем стехиометрическое, и регулировании pH среды для соосаждения Li и Al из раствора. При этом достигается практически полное осаждение Li. Было показано, что кристаллические $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит, байерит, нордстрандит) могут выступать в качестве слоистой интеркаляционной матрицы, в которой размещение солей металлов осуществляется специфическим образом. Небольшие по размерам катионы (лития, магния и переходных металлов) размещаются внутри октаэдрических пустот алюминий-гидроксидного слоя, а анионы и молекулы воды — между алюминий-гидроксидными слоями. Эта возможность создаёт молекулярно-ситовый эффект, так как более крупные катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др. не интеркалируют в $\text{Al}(\text{OH})_3$ [15].

Далее приведены примеры реализации сорбционного метода.

Вариант реализации способа получения литиевого концентрата из природных рассолов и его переработки в хлорид лития или карбонат лития был разработан в патенте [16]. Эта технология включает в себя несколько основных этапов [16]:

1. Получение первичного литиевого концентрата из ГМС путем сорбционного обогащения по литию в сорбционно-десорбционных модулях на основе хлорсодержащей разновидности двойного гидроксида алюминия и лития.

2. Концентрирование литиевого концентрата в испарительных бассейнах или обратноосмотическое концентрирование-опреснение с последующим термическим доупариванием для высаливания кристаллов NaCl , KCl .

3. Глубокая очистка от примесей кальция и магния путем их осаждения в виде труднорастворимых солей CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

4. Обезвоживание для получения хлорида лития или осаждение для карбоната лития.

Технология [16] позволяет повысить степень извлечения LiCl , повысить качество получаемых LiCl и Li_2CO_3 , расширить диапазон источ-

ников ГМС, позволяя использовать литиеносные природные рассолы, содержащих взвешенные частицы.

В [17] был предложен способ селективного сорбционного извлечения лития из рассолов с использованием гранулированного сорбента на основе хлорсодержащего двойного гидроксида алюминия лития ($\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$). Последующие модернизации этой технологии позволили получать первичный литиевый концентрат с содержанием LiCl 5.2—6.0 г/л и общим содержанием примесей магния и кальция не более 5 г/л, что довело концентрацию LiCl до 300 г/л и более.

Недостатком данных способов является использование в процессе обогащения движущегося гранулированного слоя сорбента, что приводит к его механическому износу за счет истирания гранул (более 37 % в год от массы единовременной загрузки сорбента) [17]. Кроме того, отмывку гранул сорбента от примесей щелочных и щелочноземельных элементов приходится проводить раствором LiCl , тем самым загрязняя производимый литиевый концентрат примесями магния и кальция, что требует дополнительную очистку.

Интересным решением является предложенное в [18] сорбционное обогащение в специальном сорбционно-десорбционном обогатительном модуле. В нём используется гранулированный сорбент на основе хлорсодержащей разновидности двойного гидроксида алюминия и лития. Технология включает в себя отмывку насыщенного LiCl сорбента, десорбцию LiCl , ионообменную очистку LiCl от примесей MgCl и CaCl , и концентрирование раствора LiCl . Однако его многостадийность и необходимость в двукратной очистке получаемого литиевого концентрата от примесей Mg и Ca (добавление содового раствора для образования малорастворимых CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, и их последующее отделение фильтрованием) делает технологию сложной в реализации.

Принципиальная оптимизация технологии сорбционного извлечения была реализована в патенте [19]. Использование нанофильтрационной установки привело к упрощению и удешевлению технологии, снижению количества применяемых химических реагентов, отходов, сокращению потерь лития. Сорбционное обогащение ГМС в сорбционно-десорбционном обогатительном модуле проводилось с применением гранулированного сорбента на основе хлорсодержащей разновидности двойного гидроксида алюминия и лития. После отмывки сорбента, насыщенного LiCl , десорбции LiCl с сорбента, очистку литиевого концентрата от примесей Mg и Ca проводили на нанофильтрационной установке, селективной по отношению к Mg

и Са. Глубокая очистка первичного литиевого концентрата в нанофильтрационной установке происходит за счет того, что поливалентные и двухвалентные ионы практически полностью задерживаются селективным слоем нанофильтрационной мембраны, а одновалентные ионы (такие как Na^+ и Li^+) проходят вместе с водой через нее. Так, например селективность нанофильтрационных мембран по MgSO_4 составляет на уровне 98—99 %, а по NaCl для различных нанофильтрационных мембран — 5—85 % [20].

Величина примесей в фильтрате после нанофильтрационной установки составила 0.2 г/м³ для Mg и 0.1 г/м³ для Са, т. е. степень очистки составила соответственно 98.7 % и 99.6 %. Столь высокий эффект очистки первичного литиевого концентрата от примесей магния и кальция был достигнут в одну стадию без применения дополнительных химических реагентов для образования малорастворимых соединений CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Для использования в глубокой очистке литиевого концентрата подходят любые нанофильтрационные мембраны в форме листа или в форме скрученной спирали, например, ОПМН-К, ОПМН-П (ЗАО НТЦ «Владипор», Россия).

3. Мембранное разделение

Мембранное разделение считается перспективной и экологически чистой альтернативой извлечению лития благодаря ее преимуществам, заключающимся в высокой энергоэффективности и простоте эксплуатации в непрерывном режиме работы [21]. Мембрана нанофильтрации может экстрагировать одновалентные ионы без каких-либо химикатов на основе физических эффектов типа исключения Доннана, диэлектрического исключения и стерических затруднений. Мембранная дистилляция может одновременно производить пресную воду и извлекать растворённые элементы из рассола высокой концентрации. Разделяют технологии жидкой мембраны на носителе, ионно-импринтированной мембраны и ионно-ситовой мембраны, которые содержат на мембранных носителях высокоселективные (по отношению к Li^+) адсорбенты такие как ионные жидкости, ионно-импринтированные полимеры и ионные сита, соответственно. По сравнению с традиционными методами экстракции растворителем эти процессы могут увеличить адсорбционную способность, снизить потребление энергии и упростить непрерывную работу за счет легкого процесса регенерации мембран.

3.1. Нанофильтрационная мембрана (НФМ)

Нанофильтрация может применяться для получения лития из рассола на основе эффек-

тов исключения Доннана и стерических затруднений, в результате которых многовалентные ионы отклоняются, а одновалентные ионы проходят через НФМ. В работе [22] впервые исследовали применимость НФ для восстановления LiCl из разбавленного рассола с использованием мембраны Desal-5DL, где коэффициент разделения Li^+ по Mg^{2+} ($S_{\text{Li}/\text{Mg}}$) достигал 3.5. Другая коммерческая мембрана Desal DK с отрицательно заряженной поверхностью была опробована для отделения лития от комплексных рассолов с массовым соотношением Mg^{2+} и Li^+ равным 24 [23] и получила $S_{\text{Li}/\text{Mg}}$ равный 2.6 при рабочем давлении 1 МПа. Аналогичная величина $S_{\text{Li}/\text{Mg}}$ равная 3.3 была получена в работе [24] для мембранного модуля Desal DL-2540 при фильтрации рассола с массовым соотношением $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+ = 64$. Другие коммерческие мембраны DK-1812 и NF90 также продемонстрировали почти 85 % разделение $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ в разбавленной рассоле соленого озера [25].

В отличие от отрицательно заряженных мембран, положительно заряженные НФМ обеспечивают более эффективное разделение многовалентных катионов, таких как Ca^{2+} и Mg^{2+} . Например, в работе [26] изготовили положительно заряженную трехканальную капиллярную НФМ посредством межфазной полимеризации с полиэтиленимином и тримезоилхлоридом. Лучший коэффициент разделения $S_{\text{Li}/\text{Mg}}$, равный 10.4, был получен для обработки разбавленного рассола с массовым соотношением $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$, равным 14, по сравнению с $S_{\text{Li}/\text{Mg}}$, равным примерно 3, для отрицательно заряженной мембраны, приготовленной в аналогичных условиях. Положительно заряженная НФ-мембрана была модифицирована этилендиаминтетрауксусной кислотой, которая обладает способностью образовывать комплексы с двухвалентными катионами, такими как Mg^{2+} показала коэффициент разделения $S_{\text{Li}/\text{Mg}}$, равный 9.2 [27].

Мембрана на основе металлоорганических каркасов с функционализированными полимерами [28] показала выдающуюся селективностью разделения $S_{\text{Li}/\text{Mg}}$, равную 1815, что было самым высоким зарегистрированным коэффициентом разделения.

Хотя НФМ в настоящее время является единственной мембранной технологией для крупномасштабного применения, но она по-прежнему обладает серьезной проблемой загрязнения мембран, возникающей при извлечении лития, что приводит к снижению проницаемости и селективности мембран. Например, в работе [25] проницаемость НФМ снизилась на 50 %, а селективность снизилась после 6 часов фильтрации из-за загрязнения мембраны.

3.2. Жидкая мембрана на носителе (SLM)

Межжидкостная экстракция широко используется как простая и эффективная технология для промышленного производства химикатов и металлов. Однако она требует очень большой объем органического растворителя, что может привести к сильному негативному влиянию на экосферу [29], а последующее повторное использование отработанного растворителя является дорогостоящим и энергозатратным.

В отличие от классической экстракции растворителем, в SLM используется мембранный носитель, который внедряется в органическую фазу и разделяет две водные фазы. В результате искомый элемент переносится из исходной фазы, представляющую ГМС, в накопительную фазу [30]. Таким образом, технология SLM может эффективно использоваться для восстановления Li из-за высокой селективности, низких затрат как растворителей, так и энергии, и объединения процесса в одну стадию.

В работе [31] использовался полуволоконный модуль SLM для селективного извлечения Li⁺ из модельного раствора, содержащего Na⁺, K⁺ и Li⁺. Экстрагентом служили Ди-2-этилгексилфосфорная кислота и три-н-бутилфосфат (ТБФ). Оказалось, что оптимальная эффективность экстракции превысила 95 %, при этом коэффициент разделения Li⁺ снижается с увеличением концентрации ионов Na⁺ и K⁺ и уменьшением значений pH в исходной фазе. Так как мембранный модуль из полых волокон формирует большую площадь поверхности, то технология SLM с полыми волокнами позволяет организовать крупномасштабный модуль с высокой плотностью упаковки, что необходимо для промышленной реализации технологии.

К сожалению, эффективность экстракции лития значительно снизилась после некоторой эксплуатации из-за утечки растворителя и набухания мембраны [31]. Хотя были проведены обширные исследования для повышения долгосрочной стабильности, устойчивость к растворителям и утечка растворителей остаются серьезными проблемами. Однако недостаточная стабильность SLM, обусловленная растворимостью органической фазы в соседних водных фазах, ограничивает применение технологии в промышленных масштабах.

Одним из вариантов преодоления этого ограничения является использование ионных жидкостей (ИЖ), обладающих высокой вязкостью. В работе [32] были получены обнадеживающие результаты такого преодоления. Комбинация ТБФ и имидазолиевой ИЖ не только улучшила стабильность мембраны, но также

повысила эффективность экстракции лития до 80 % по сравнению с обычным органическим растворителем (7 %). Разработка подходящих ионных жидкостей откроет новые потенциальные промышленные применения жидких мембран на носителе в области восстановления лития.

3.3. Литий-ионно-ситовые мембраны (ЛИСМ)

Адсорбционный метод является перспективной технологией извлечения лития из морской воды и рассолов соленых озер из-за его простоты в эксплуатации и экономической эффективности. В частности, значительное внимание привлекли неорганические литий-ионные сита с высокой селективностью, высокой производительностью и высокой стабильностью. Среди неорганических адсорбентов для адсорбции лития широкое распространение получил оксид марганца в виде MnO₂·xH₂O (x = 0.3, 0.4 и др.) со структурой шпинели. Образование связи Li⁺ и OH способствовало реинжекции лития после его экстракции [33]. Однако использование порошкообразных литий-ионных сит в работе адсорбционной колонны привело к сильному падению давления и потере адсорбентов, что ограничивает их промышленное применение.

В последнее время много усилий было сосредоточено на разработке литий-ионно-ситовых мембран (ЛИСМ), которые могли бы соединить в себе преимущества как ионных сит (высокая удельная поверхность и высокая селективность), так и мембран (неподвижные сорбенты и низкое энергопотребление). Такое сочетание позволило бы вести непрерывную промышленную эксплуатацию оборудования для данной технологии [34]. Максимальная адсорбционная емкость и коэффициент разделения S_{Li/Mg} для ЛИСМ составили 27.8 мг/г и 4.7 соответственно [34].

В исследовании [35] методом замены растворителя была получена серия ЛИСМ с адсорбентом ПВХ–Li_{1,6}Mn_{1,6}O₄, которая показала коэффициенты разделения Li⁺ по сосуществующим ионам Na⁺ и Mg²⁺ в диапазоне от 454 до 4555. Такие высокие коэффициенты селективности во многом объяснялись большей свободной энергией гидратации Na⁺ и Mg²⁺, что затрудняло доступ этих ионов к местам адсорбции.

Еще одним эффективным способом изготовления таких мембран является использование нановолокон методом электропрядения. Нановолокна обладают уникальными структурными свойствами, такими как высокая удельная поверхность, высокая пористость и благоприятная морфология. Поли-(акрилонитриловые) нановолокна, смешанные с литий-ионным ситом H_{1,6} Mn_{1,6} O₄, были изготовлены методом элек-

тропрядения в работе [36]. Свежеприготовленные нановолокна демонстрировали адсорбционную способность лития 10.3 мг/г, высокие коэффициенты разделения лития 99–5312 и низкие адсорбционные потери (<4 %) после десяти циклов. Подобные электропряденные нановолокна со смешанной матрицей, диспергированные с частицами сит ионов лития $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$, показали прекрасную адсорбционную способность и селективность по отношению к Li^+ [37].

Еще одним интересным методом восстановления лития является литий-ионно-ситовая композитная электродиализная мембрана, изготовленная из легированного магнием оксида лития-марганца [38]. Эта мембрана не только позволила избежать образования кислоты в процессе электродиализного разделения, но также дала высокую эффективность удаления Li^+ со скоростью удаления 1.44 ммоль/ч.

В целом, системы фильтрации ЛИСМ с практической точки зрения хорошо подходит для крупномасштабного промышленного применения. Основной серьезной проблемой технологии наночистот является долгосрочная стабильность и эффективность работы этой технологии в промышленных масштабах. Необходимо разработать систему контроля загрязнения мембраны для своевременной её очистки, а также использовать предварительную обработку, для предотвращения их загрязнения.

3.4. Ионно-импринтированная мембрана (ИМ)

Ионно-импринтированные мембраны обычно изготавливают путем прививки ионно-импринтированных полимеров (ИП) на поверхность мембраны, проводя реакцию поперечной сшивки между молекулами матрицы и функциональными мономерами. Последующее удаление молекул-матрицы формирует зоны связывания искомого иона со свойствами молекулярного распознавания. Технология ИМ широко применяется при добыче редкоземельных и щелочных металлов, а с недавних пор она привлекла внимание для добычи Li^+ . ИМ сочетает в себе преимущества пористого мембранного материала со специфической селективностью по отношению к ионам-хозяевам, также обладая легкой регенерацией и низким энергопотреблением [39].

В качестве функциональных мономеров обычно включают краун-эфир и калексарены, которые могут образовывать стабильные хелатные комплексы металлов с ионами лития из-за полостей, богатых электронами.

В работе [40] были изготовлены ИМ, которые показали высокую селективность Li^+ по отношению к Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} и Cs^+ . Она составила 72, 193, 93, 146 и 117 соответственно, что

свидетельствует о высокой эффективности экстракции Li^+ . Кроме того, для восстановления лития к полимерной матрице присоединяли 12-краун-4 и его аналоги. Макропористая волокончатая мембрана [41] на основе краун-эфира в свежеприготовленном виде продемонстрировала адсорбционную способность 22.2 мг/г. При этом коэффициенты селективности разделения Li^+ по Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и K^+ составили 1134, 815, 1078 и 156 соответственно.

В работе [42] была выполнена ИМ на основе ПВДФ в качестве полимерной матрицы и 2-(аллилокси)метил-12-краун-4 в качестве адсорбирующих звеньев. В свежеприготовленном виде она показала максимальную величину адсорбции и максимальный коэффициент селективности Li^+ по отношению к Mg^{2+} равными 19.2 мг/г и 4.4 соответственно. Максимальная величина адсорбции снизилась только примерно на 9 % после шести циклов адсорбции/десорбции, что свидетельствует о высокой стабильности регенерации этой ИМ.

Несмотря на прекрасное разделение лития, серьезной проблемой технологии ИМ является загрязнение мембраны, особенно биообрастание, которое разрушает регенерацию ИМ. Кроме того, стоимость мембран в настоящее время достаточно высока.

4. Электрохимические технологии

Процесс ионного обмена с электрическим переключением — это экологически безопасная технология ионного разделения для извлечения лития из ГМС с низкой концентрацией. Он обладает высокой эффективностью восстановления лития и отсутствием использования токсичных материалов.

Например, электродиализ позволяет извлекать литий из морской воды с обедненной концентрацией лития. Достоинствами этой технологии являются высокая чистота продуктов (более 95 %), высокая эффективность экстрагирования (>80 %), а также низкие энергозатраты.

Несмотря на то, что в электрохимических технологиях всё еще существуют некоторые проблемы, влияющие на производительность, они демонстрируют высокую эффективность, устойчивость процесса, низкое энергопотребление и простоту эксплуатации. Благодаря этому они являются очень перспективными методами для крупномасштабного производственного извлечения лития из ГМС в будущем.

4.1. Ионный обмен с электрохимическим переключением (ESIX-процесс)

Процесс ESIX является экологически безопасным и эффективным методом. Он сочетает в себе электрохимию с ионным обменом, обеспечивая метод разделения с высокой селектив-

ностью и обратимыми свойствами, и привлёк большое внимание к извлечению целевого иона из водного раствора [43].

В процессе ESIX используется один электрод, покрытый электроактивной ионообменной пленкой (пленкой ESIX). Регулируя электрохимический потенциал пленки ESIX, можно легко контролировать быстрое поглощение и высвобождение целевых ионов, поддерживая нейтральность заряда. Так как к пленке ESIX прикладывается катодный потенциал, которого достаточно для того, чтобы вызвать электрохимическое восстановление электроактивных частиц (обозначенных X), катион будет вынужден войти в пленку ESIX из раствора: $e^- + X + M^+ \rightarrow X^- M^+$

И наоборот, повторное окисление электроактивных частиц X вытеснит катионы из пленок ESIX и попадет в растворы: $X^- M^+ \rightarrow X + M^+ + e^-$

Так как в рассолах сосуществуют различные катионы, то пленка ESIX должна проявлять высокую селективность по отношению к целевому катиону. Для использования метода ESIX для извлечения лития из ГМС необходимо синтезировать специальную электроактивную ионообменную пленку с высокой селективностью по отношению к ионам лития, которая могла бы эффективно блокировать присутствие в растворе других катионов, включая Mg^{2+} , Na^+ . На данный момент разработаны различные пленки ESIX для восстановления различных целевых ионов [44].

В качестве одного из вариантов можно привести работу [47], где авторы изготовили гибридную пленку ESIX с наностержнями λ - MnO_2 /PPy/PSS (PPy — полипиррол, а PSS — полистирол-сульфонат) и использовали её для селективного восстановления Li^+ низкой концентрации в водном растворе методом однополярного импульсного электроосаждения (UPED). Процесс обратимого внедрения и высвобождения Li^+ контролировался путем регулирования восстановительного или окислительного потенциала самой пленки. Особенность этой пленки состоит в том, что PPy, легированный PSS, также предлагает вакантные места для адсорбции / десорбции ионов лития из-за присущего ему электрохимически переключающегося катионообменного свойства.

Аналогичные исследования были проведены с пленкой ESIX вида $LiMn_2O_4/\lambda$ - MnO_2 [48], которая обладала с высокой адсорбционной способностью к литию. Было показано, что скорость адсорбции увеличивается при увеличении рабочего потенциала. Однако его рост приводил к частичному разрушению кристаллической структуры $LiMn_2O_4$.

Важными факторами эффективности работы плёнки (скорость адсорбции и адсорбци-

онную емкость) явились рабочая температура и начальная концентрация ионов лития в растворе. После 50 циклов адсорбционная способность ионов лития все еще сохранялась на уровне 82.9 % от исходного значения, что говорит о том, что данная пленка $LiMn_2O_4/\lambda$ - MnO_2 ESIX обладает достаточной долговечностью для практического применения [48].

В работе [49] была разработана гибридная пленка ESIX $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4/rGO$ для извлечения ионов лития низкой концентрации из водной среды. Несмотря на то, что исходная концентрация Li^+ составляла всего 10 ppm, адсорбционная способность все равно достигала 4.46 мг/г и, после 5-циклового испытания, она все еще оставалась на уровне 99 % от исходного значения.

Таким образом, были разработаны несколько вариантов пленок ESIX с высокой селективностью и ионообменной способностью по отношению к ионам лития, которые были успешно применены для извлечения ионов лития из водного раствора с низкой концентрацией. Однако этот метод, все еще находится на ранней стадии разработки, и не готов для промышленного применения. Главной его сложностью является непосредственно разработка пленки ESIX с высокой селективностью по отношению к ионам лития (или другим ионам), которая может эффективно подавлять влияние от примесей, в частности, Na^+ и Mg^{2+} в морской воде и рассолах.

4.2. Процесс электродиализа (ЭД)

Электродиализ — это метод электрохимического разделения на основе мембран, который широко применяется при опреснении морской воды, извлечении NaCl из соленой воды, а также при извлечении металлических ресурсов из рассола соленых озер, концентрированных рассолов и морской воды [3, 50]. Установка электродиализа состоит из последовательности анионных и катионообменных мембран, которые поочередно установлены между катодом и анодом.

Как показано на рис. 1, во время процесса разделения целевые ионы выборочно проходят через полупроницаемую мембрану из камеры разбавления в камеру концентрации под действием электрической движущей силы, приложенной между двумя электродами. При этом ионопроницаемая мембрана играет ключевую роль в разделении ионов. Катион мигрирует к катоду, проходя через отрицательно заряженную катионообменную мембрану, тогда как анион мигрирует к аноду, проходя через положительно заряженные анионообменные мембраны, что приводит к разным концентрациям в разбавленном и концентрированном отсеках [51].

Основной задачей этой технологии также является разработка мембран с высокой селективностью по целевому элементу, в частности Li^+ . В настоящее время разработано значитель-

ное количество вариантов мембран, которые могут быть применены в технологии электролиза для извлечения Li^+ в водных растворах даже с низкой концентрацией лития [51—54].

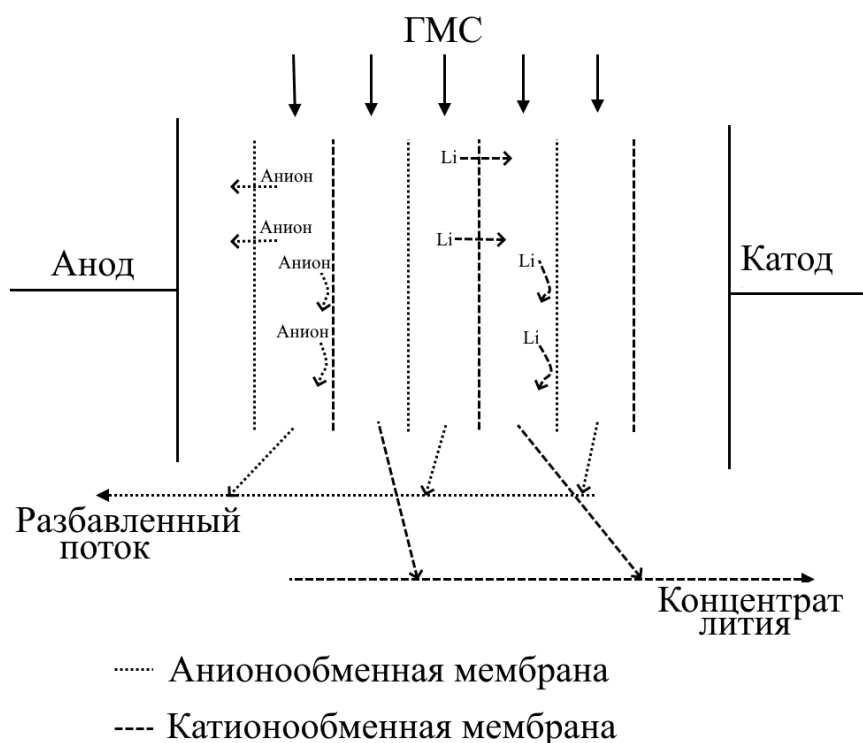


Рис. 1. Схема процесса электролиза

4.2.1. Катионный и анионный электролиз на основе мембран (С/АМЕМ)

В работе [2] был опробован метод электролиза на основе анионообменной мембраны (МА-7500) для извлечения ионов лития из рассолов с высоким соотношением Mg/Li . Электролизная ячейка была разделена на два слота анионообменной мембраной, а пластины LiFePO_4 и FePO_4 выступали как катод и анод соответственно. Слот с анодом был заполнен рассолами, а слот с катодом был заполнен электролитом, исключаяющим Mg^{2+} . Под действием электрической движущей силы ионы лития в рассоле внедрялись в FePO_4 с образованием LiFePO_4 , а тем временем ионы Li^+ высвобождались в электролит, исключаяющий Mg^{2+} , для регенерации FePO_4 . Другими словами, в этом процессе FePO_4 реагировал с Li^+ с образованием LiFePO_4 , тогда как LiFePO_4 разлагался на Li^+ и FePO_4 . При этом анионы переходили из рассола в электролит без Mg^{2+} для сохранения баланса зарядов, поскольку в этом случае катион не может пройти через анионообменную мембрану. Таким образом, Li может быть селективно экстрагирован из ГМС в раствор электролита без ионов Mg^{2+} . При оп-

тимизации условий работы была получена ионообменная емкость 38.9 мг/г, что подтвердило пригодность метода мембранного электролиза и для извлечения Li из ГМС с высоким соотношением Mg/Li .

Аналогично в работе [52] применили систему электролиза, оснащенную селективной катионо-ионообменной мембраной и анион-ионообменной мембраной для извлечения ионов лития из рассолов с высоким соотношением Mg/Li . Было установлено, что коэффициент восстановления Li^+ составил 75.44 %, а при соотношении Mg/Li , равном 92, максимальное значение коэффициента восстановления лития достигло 71.42 %.

То есть, метод электролиза на основе катионных и анионных мембран способен обеспечить высокоселективное извлечение лития из рассолов даже при низкой концентрации лития и высоких концентрациях других ионов.

4.2.2. Биполярный мембранный электролиз (ВМЕМ)

На основе биполярной мембраны может быть реализована особая разновидность элек-

тродиализа — BMED [53]. Эта мембрана представляет собой особый вид многослойной ионообменной мембраны, состоящей из нескольких катионообменных и анионообменных слоев с границей раздела из гидрофильного полимера между ними. Биполярная мембрана должна обладать высокой селективностью, высокой эффективностью по току, низким электрическим сопротивлением, а также высокой химической и механической стабильностью [54]. В BMED процессе молекула воды в гидрофильном слое может быть расщеплена на протоны водорода и ион OH^- под действием постоянного электрического поля, что является характерным свойством биполярной мембраны [51]. В солевом растворе катион может мигрировать к катоду, проходя через катионообменную мембрану, тогда как анионы могут мигрировать к аноду, проходя через анионообменную мембрану. Таким образом, эти анионы и катионы объединяются с ионами гидроксида и протонами водорода, образуя соответствующие основание и кислоту, без добавления каких-либо химикатов [52]. Кроме того, метод BMED позволяет не только значительно повысить производительность процесса за счет добавления большего количества мембран, но и избежать использования извести, что эффективно снижает загрязнение окружающей среды. Метод BMED эффективно реализован в лабораторном масштабе для извлечения разбавленных ионов Li^+ в рассолах с высоким соотношением Mg/Li .

В работе [53] был разработан лабораторный процесс электродиализа PCell с четырехкамерной системой для изучения разделения и восстановления Li и V в водном растворе. В оптимальном режиме при приложенном напряжении 15 В и исходном объеме пробы 0.5 л коэффициент разделения ионов Li^+ достигал 99.6 % при эффективности восстановления 88.3 %. Между тем, увеличение pH оказывает значительное влияние на коэффициент разделения и эффективность извлечения бора, но не окажет очевидного влияния на показатели лития.

В работе [54] в лабораторных условиях было выполнено исследование разделения и извлечения Li и V из жидкого раствора, которое выявило оптимальное напряжение 30 В. Для него была достигнута эффективность восстановления V и Li 50 % и 62 %, соответственно, а коэффициенты разделения составили 86.9 % и 94.7 %.

Таким образом, технология BMED позволяет не только значительно повысить производительность за счет введения большего количества мембран, но и избежать загрязнения окружающей среды. Кроме того, метод BMED подходит для обработки рассола с высоким

соотношением Mg/Li и низкой концентрацией лития.

4.2.3. Мембранный электродиализ с ионной жидкостью (ILMED)

Ионные жидкости считаются перспективными решениями для области экстракции растворителями благодаря их высокой стабильности и селективности при незначительном испарении. В частности, функционализированные ионные жидкости, содержащие специальные металлические координационные группы, уже успешно применяются для извлечения лития из морской воды [3]. Например, в работе [55] был предложен метод звлечения Li из морской воды с помощью процесса электродиализа в сочетании с мембраной из ионной жидкости PP13-TFSI (N-метил Бис(трифторметансульфонил)имид-N-пропилпиперидий). Установлено, что функциональные группы TFSI входящие в её состав обладают высокой литий-ионной проводимостью. Благодаря этому ионы лития из морской воды активно проникали в катодную сторону со стороны анода во время процесса электродиализа, тогда как другие ионы, включая Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} с трудом проникали через эту мембрану (рис. 2). Следовательно, в этой схеме Li^+ можно селективно концентрировать со стороны катода. Измерение концентрации ионов в катодной части в зависимости от времени диализа показало, что при рабочем напряжении 2 В за 2 часа была достигнута концентрация литий-ионов 5.94 %. Когда обе стороны проточной пленки были покрыты Нафионом 324 для предотвращения вытекания ионной жидкости, в тех же условиях электродиализа, концентрация ионов лития была дополнительно увеличена до 22.2 %. Кроме того, электродиализ в сочетании с ионно-жидкостной мембраной PP13-TFSI продемонстрировал превосходную энергоэффективность, и может быть легко расширен до промышленных масштабов.

Чтобы предотвратить её вытекание ионной жидкости в работе [56] использовалась мембрана SELEMION™ CMV в качестве покрытия обеих сторон мембраны ионной жидкости PP13-TFSI. Это повысило концентрацию Li^+ до 24.5 % через 2 часа электродиализа при напряжении 2 В.

Приведенные исследования показывают, что целый спектр электрохимических технологий являются перспективными для восстановления лития. Обычно методы C/AMED и BMED применяются для извлечения лития из растворов с концентрацией лития более 100 мг/л, тогда как методы ILMED и ESIX используются для растворов с более низкой концентрацией.

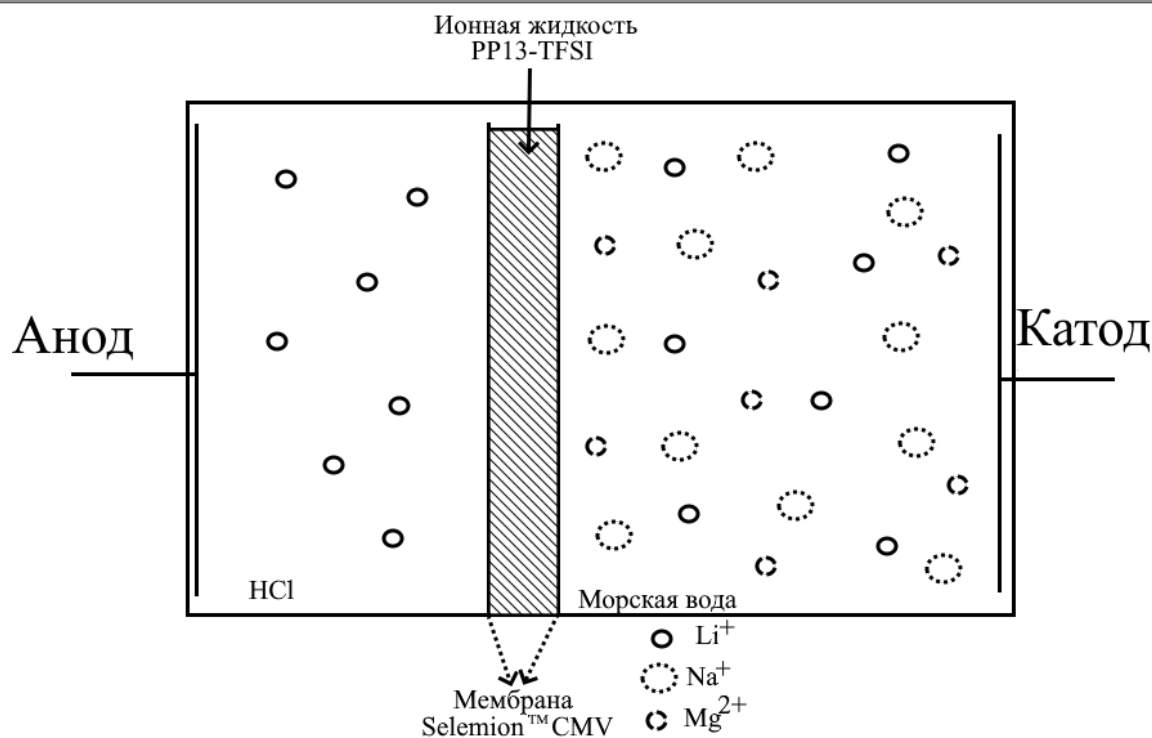


Рис. 2. Схема механизма ионно-жидкостного мембранного электролиза: Ион лития проникает через жидкую мембрану, в то время как другие катионы проникнуть сквозь неё не могут [56]

Метод ESIX обеспечивает высокую селективность по отношению к ионам лития даже в случае низкой концентрации. Однако в настоящее время он все еще находится в стадии разработки и не перешел стадию промышленного масштабирования. Ключевым вопросом здесь является разработка электроактивных материалов с высокой селективностью по отношению к ионам лития (либо других ионов) для преодоления эффекта примесных ионов типа Na^+ и Mg^{2+} . Возможное объединение метода ESIX с другими процессами, такими как мембранное разделение ионов лития с хорошей селективностью, может сформировать но-

вый подход к извлечению лития. Разработки на основе ЭД в настоящее время также находятся на стадии лабораторных исследований. Главным препятствием для их развития является проблема загрязнения и накипи мембран. С практической точки зрения в дальнейшей работе необходимо разработать мембрану с высокой селективностью по отношению к ионам лития и с большой устойчивостью к загрязнению мембраны.

Заключение

Ниже, в таблице 2 приведено обобщение характеристик описанных методов.

Таблица 2

Характеристики методов добычи лития

Методы	Стадия применения	Скорость производства	Влияние на экосферу	Дополнительно
Галургический	Применяется в настоящее время, идут модификации	Медленная, 12—24 месяца	Большое количество отходов	Трудности с разделением лития и других элементов
Сорбционные	Применяется в настоящее время, идут модификации	Быстрая, менее суток	Большое количество отходов	Необходимо создание специальных сорбентов
Мембранные	Стадия разработки, и масштабирования	Быстрая, несколько часов	Нет химических отходов	Высокая селективность к литию, трудности в создании мембран, неэффективность цикла асорбции/десорбции, загрязнение мембран.
Электрохимические	Стадия разработки и масштабирования	Быстрая, менее суток	Нет химических отходов	Высокая селективность к литию, простота производства

Таким образом, наряду с существующими классическими методами (галургическими

сорбционным) активно развиваются новые технологии получения лития из ГМС (электрохими-

мические и мембранные методы). Их цель в первую очередь повышение эффективности и скорости добычи, а также сохранение экосферы в процессе переработки и устранение опасных отходов производства, возникающих при классических методах. Однако большинство из этих методов всё ещё находятся в стадии разработки и должны ещё пройти стадию масштабирования производства для того, чтобы стать серьёзными конкурентами классическим методам.

Для изготовления лабораторной установки по извлечению лития и других полезных химических элементов из геотермальных источников, в частности, месторождений Чеченской Республики, рационально использовать одну из обозначенных выше технологий после ее технологического и технико-экономического обоснования с учетом специфики объекта исследования и фактических запасов полезных веществ.

Информация о конфликте интересов

Мы, авторы данной статьи, со всей ответственностью заявляем о частичном и полном отсутствии фактического или потенциального конфликта интересов с какой бы то ни было третьей стороной, который может возникнуть вследствие публикации данной статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ling Li*. Lithium Recovery from Aqueous Resources and Batteries: A Brief Review / Ling Li, Vishwanath G. Deshmane, M. Parans Paranthamal, Ramesh Bhav2, Bruce A. Moyer and Stephen Harrison // Johnson Matthey Technology Review. — Volume 62, Issue 2, Apr 2018. — P. 161—176. — DOI: <https://doi.org/10.1595/205651317X696676>
2. *Liu X*. Study on extraction of lithium from salt lake brine by membrane electrolysis / Liu X, Chen X, He L, Zhao Z. // Desalination 2015; 376:35—40.
3. *Li X*. Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: a review / Li X, Mo Y, Qing W, Shao S, Tang CY, Li J. // J Membr Sci 2019;591:
4. *Meshram P*. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: a comprehensive review / P. Meshram, B. D. Pandey, T. R. Mankhand // Hydrometallurgy 150 (2014) 192—208.
5. *Jiajia Wang*, Xiyang Yue, Peifen Wang, Tao Yu, Xiao Du, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula, Guoqing Guan, Electrochemical technologies for lithium recovery from liquid resources: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews // V. 154, 2022, 111813, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111813>.
6. *Xianhui Li*. Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review / Xianhui Li, Yinghui Mo, Weihua Qing, Senlin Shao, Chuyang Y. Tang, Jianxin Li // Journal of Membrane Science, Volume 591, 2019, 117317, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117317>.
7. *Jiachun Xiong*, Lihua He, Zhongwei Zhao, Lithium extraction from high-sodium raw brine with Li_{0.3}FePO₄ electrode, Desalination, 535, 2022, 115822
8. *Рябцев А. Д.* Гидроминеральное сырьё-неисчерпаемый источник лития в XXI веке / А. Д. Рябцев // Вестн. Том. политехн. ун-та. — 2004. — Т. 307, № 7. — С. 64—69.
9. *Kim S*. Electrochemical lithium recovery with a LiMn₂O₄-zinc battery system using zinc as a negative electrode / Kim S, Lee J, Kim S, Kim S, Yoon J. // Energy Technol. — 2018; 6: 340—4.
10. *Титаренко В. И.* ЗАО «Экостар-Наутех». Способ получения карбоната лития высокой чистоты из литиеносных хлоридных рассолов. Патент РФ № 2283283 / В. И. Титаренко, А. Д. Рябцев, Л. Т. Менжерес, Н. П. Коцупало, А. А. Кураков, Е. П. Гущина // Заявл. 30.12.04. Опубл. 10.09.06. Бюл. № 25.
11. *Рябцев А. Д.* (ЗАО) «Экостар-Наутех». Кальцинатный способ получения карбоната лития из литиеносного сырья. Патент № 2560359 / А. Д. Рябцев, В. И. Титаренко, Н. П. Коцупало, А. А. Кураков, Е. П. Гущина, А. В. Тен // Заявл. 19.11.2013, Опубл. 20.08.2015, Бюл. № 23.
12. *Коцупало Н. П.* Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья / Н. П. Коцупало, А. Д. Рябцев. — Новосибирск : Академическое изд-во «Гео», 2008. — 291 с.
13. *Kaneko J*. Адсорбция лития из морской воды на смешанных оксидах, гелях оксидов алюминия и магния / J. Kaneko, W. Tanahashi // Colloid and Surfaces. — 1990. — V. 47, N 7. — P. 69—70.
14. *Chitakar R*. Nippon Kaishi Gakkaishi / R. Chitakar, M. Tsuji, M. Abe, K. Hayashi. — 1990. — V. 44, No. 4. — P. 267—271.
15. *Коцупало Н. П.* Интеркаляционные процессы в сорбционной технологии извлечения лития из природных рассолов / Н. П. Коцупало, А. Д. Рябцев, В. В. Болдырев // Хим. технология. — 2011. — Т. 1, № 1. — С. 36—43.
16. *Рябцев А. Д.* «Экостар-Наутех». Способ получения литиевого концентрата из литиеносных природных рассолов и его переработки в хлорид лития или карбонат лития. Патент РФ 2659968 / А. Д. Рябцев, В. И. Титаренко, Н. П. Коцупало, Л. Т. Менжерес, Е. В. Мамылова, А. А. Кураков, Н. М. Немков, А. А. Кураков, С. А. Антонов, Е. П. Гущина // заявл. 14.04.2017, опубл. 04.07.2018
17. *Рябцев А. Д.* ЗАО «Экостар-Наутех». Способ селективного сорбционного извлечения лития из рассолов и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2050330, МПК C02F 1/28 / А. Д. Рябцев, Л. Т. Менжерес, Н. П. Коцупало

ло, Е. П. Гущина, Л. Г. Стариковский // заявл. 16.02.1993 опубл. 20.12.1995, Бюл. №35.

18. *Рябцев А. Д.* ЗАО «Экостар-Наутех». Способ получения литиевого концентрата из литиеносных природных рассолов и его переработки. Патент РФ № 2516538, МПК C01D 15/04 / А. Д. Рябцев, В. И. Титаренко, Н. П. Коцупало, Л. Т. Менжерес, Е. В. Мамылова, А. А. Кураков, Н. М. Немков, А. В. Тен, Л. А. Серикова // заявл. 17.02.2012, опубл. 20.05.2014, бюл. № 14

19. *Сахабутдинов Р. З.* ООО «НТЦ Татнефть», Способ сорбционного извлечения лития из литийсодержащих рассолов. Патент РФ 2720420 / Р. З. Сахабутдинов, Ф. Р. Губайдулин, Л. В. Кудряшова, Е. Ю. Звездин, Е. С. Буслаев // заявл. 06.05.2019, Опубл.29.04.2020.

20. *Рябчиков Б. Е.* Современная подготовка / Б. Е. Рябчиков. — Москва : ДеЛи плюс, 2013. — 179 с.

21. *C. A. Quist-Jensen.* Perspectives on mining from sea and other alternative strategies for minerals and water recovery — the development of novel membrane operations / C. A. Quist-Jensen, A. Ali, E. Drioli, F. Macedonio // J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 94 (2019), pp. 129—134.

22. *Wen X.* Preliminary study on recovering lithium chloride from lithium-containing waters by nanofiltration / X. Wen, P. Ma, C. Zhu, Q. He, X. Deng // Separ. Purif. Technol., 49 (2006), pp. 230—236

23. *Yang G.* Investigation of Mg^{2+}/Li^+ separation by nanofiltration / G. Yang, H. Shi, W. Liu, W. Xing, N. Xu // Chin. J. Chem. Eng., 19 (2011), pp. 586—591.

24. *S. Y. Sun* Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane / S. Y. Sun, L. J. Cai, X. Y. Nie, X. Song, J. G. Yu // J. Water Process Eng., 7 (2015), pp. 210—217.

25. *Somrani A.* Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration, (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRO) / A. Somrani, A. H. Hamzaoui, M. Pontie // Desalination, 317 (2013), pp. 184—192

26. *H. Z. Zhang* Positively charged capillary nanofiltration membrane with high rejection for Mg^{2+} and Ca^{2+} and good separation for Mg^{2+} and Li^+ / H. Z. Zhang, Z. L. Xu, H. Ding, Y. J. Tang // Desalination, 2017; 420: 158—166.

27. *W. Li.* A positively charged composite nanofiltration membrane modified by EDTA for $LiCl/MgCl_2$ separation / W. Li, C. Shi, A. Zhou, X. He, Y. W. Sun, J. L. Zhang // Separ. Purif. Technol., 186(2017), pp. 233—242.

28. *Y. Guo.* Polystyrene sulfonate threaded through a metal-organic framework membrane for fast and selective lithium-ion separation / Y. Guo, Y. L. Ying, Y. Y. Mao, X. S. Peng, B. L. Chen // Angew. Chem. Int. Ed., 55 (2016), pp. 15120—15124.

29. *Swain B.* Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review / B. Swain // J. Chem. Technol. Biotechnol., 92 (10) (2016), pp. 2549—2562.

30. *Maximini A.* Development of a supported liquid membrane process for separating enantiomers of N-protected amino acid derivatives / A. Maximini, H. Chmiel, H. Holdik, N. W. Maier // J. Membr. Sci., 276 (2006), pp. 221—231.

31. *Sharma A. D.* Synergistic interplay between D2EHPA and TBP towards the extraction of lithium using hollow fiber supported liquid membrane / A. D. Sharma, N. D. Patil, A. W. Patwardhan, R. K. Moorthy, P. K. Ghosh // Separ. Sci. Technol., 51 (13) (2016), pp. 2242—2254.

32. *Zante G.* Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes / G. Zante, M. Boltova, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet // J. Membr. Sci., 580(2019), pp. 62—76.

33. *Feng Q.* Lithium (Li^+) extraction/insertion with spinel-type lithium manganese oxides. Characterization of redox-type and ion-exchange-type sites / Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh, K. Ooi // Langmuir, 8 (1992), pp. 1861—1867.

34. *D. S. Sun.* Highly selective, regenerated ion-sieve microfiltration porous membrane for targeted separation of Li^+ / D. S. Sun, M. J. Meng, Y. J. Yin, Y. Z. Zhu, H. J. Li, Y. S. Yan // J. Porous Mater., 23(2016), pp. 1411—1419.

35. *G. R. Zhu.* Adsorption and desorption properties of Li^+ on PVC-H1.6Mn1.6O4 lithium ion-sieve membrane / G. R. Zhu, P. Wang, P. F. Qi, C. J. Gao // Chem. Eng. J., 235 (2014), pp. 340—348.

36. *Park M. J.* Recyclable composite nanofiber adsorbent for Li^+ recovery from seawater desalination retentate / M. J. Park, G. M. Nisola, A. B. Beltran, R. E. C. Torrejos, J. G. Seo, S. P. Lee, H. Kim, W. J. Chung // Chem. Eng. J., 254 (2014), pp. 73—81.

37. *W. J. Chung.* Continuous lithium mining from aqueous resources by an adsorbent filter with a 3D polymeric nanofiber network infused with ion sieves / W. J. Chung, R. E. C. Torrejos, M. J. Park, E. L. Vivas, L. A. Limjuco, C. P. Lawagon, K. J. Parohinog, S. P. Lee, H. K. Shon, H. Kim, G. M. Nisola // Chem. Eng. J., 309 (2017), pp. 49—62.

38. *Saravaia H.* Single step synthesis of a magnesium doped lithium manganese oxide ion sieve nanomaterial and a SPES/ion sieve composite membrane for the separation of lithium / H. Saravaia, H. Gupta, V. Kulshrestha // RSC Adv., 6 (2016), pp. 106980—106989.

39. *Piletsky S. A.* Receptor and transport properties of imprinted polymer membranes—a review / S. A. Piletsky, T. L. Panasyuk,

E. V. Piletskaya, I. A. Nicholls, M. Ulbricht // *J. Membr. Sci.* 157 (2) (1999) 263–278.

40. Y. Y. Wang, J. C. Xu, D. Y. Yang, T. Zhang, F. X. Qiu, J. M. Pan, Calix[4]arenes functionalized dual-imprinted mesoporous film for the simultaneous selective recovery of lithium and rubidium, *Appl. Organomet. Chem.* 32 (2018) e4511.

41. Limjuco L. A. Aerosol cross-linked crown ether diols melded with poly(vinyl alcohol) as specialized microfibrillar Li⁺ adsorbents, *ACS Appl. / L. A. Limjuco, G. M. Nisola, R.E. C. Torrejos, J. W. Han, H. S. Song, K. J. Parohinog, S. Koo, S. P. Lee, W. J. Chung // Mater. Interfaces* 9 (49) (2017) 42862–42874.

42. D. S. Sun. Fabrication of highly selective ion imprinted macroporous membranes with crown ether for targeted separation of lithium ion / D. S. Sun, Y. Z. Zhu, M. J. Meng, Y. Qiao, Y. S. Yan, C. X. Li // *Separ. Purif. Technol.* 175 (2017) 19–26.

43. Du X. Electroactive ion exchange materials: current status in synthesis, applications and future prospects / Du X, Hao X, Wang Z, Guan G. // *J Mater Chem* 2016; 4:6236–58.

44. J. Wang, X. Yue, P. Wang, T. Yu, X. Du, X. Hao, A. Abudula, G. Guan, Electrochemical technologies for lithium recovery from liquid resources: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 154, 2022, 111813, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111813>

45. Перспективы извлечения лития из термальных вод Чеченской Республики / С. Х. Алихаджиев, Ф. И. Мачигова, Х. А. Садыков [и др.] // *Материалы II Международной научно-практической конференции GEOENERGY. — Махачкала : ИП Овчинников Михаил Артурович (Типография Алеф), 2016. — С. 24—32.*

46. Сравнительный анализ элементного и микроэлементного состава термальных вод подземных резервуаров Чеченской Республики / М. Ш. Минцаев, А. А. Атаева, Ф. И. Мачигова, Е. И. Тихомирова // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук. — Самара : 2016. — Т. 18. № 2—3. — С. 771—775.*

47. Xiao D. A novel electroactive λ-MnO₂/PPy/PSS core-shell nanorods coated electrode for selective recovery of lithium ions with low concentration / Xiao D, Guan G, Li X, Jagadale A, Ma X, Wang Z, Hao X, Abudula A. // *J Mater Chem* 2016; 4: 13989–96.

48. Liu DF. A new high-efficiency process for Li⁺ recovery from solutions based on LiMn₂O₄/λ-MnO₂ materials / Liu DF, Sun SY, Yu JG. // *Chem Eng J* 2018; 377: 119825.

49. Wang Q. A novel H_{1.6}Mn_{1.6}O₄/reduced graphene oxide composite film for selective electrochemical capturing lithium ions with low concentration / Wang Q, Du X, Gao F, Liu F, Liu M, Hao X, Tang K, Guan G, Abudula A. // *Separ Purif Technol* 2019; 226: 59–67.

50. Zhao WY. Waste conversion and resource recovery from wastewater by ion exchange membranes: state-of-the art and prospective / Zhao WY, Zhou M, Yan B, Sun X, Yang L, Wang Y, Xu T, Yang Z. // *Ind Eng Chem Res* 2018;57: 6025–39.

51. Parsa N. Recovery of lithium ions from sodium-contaminated lithium bromide solution by using electro dialysis process / N. Parsa, A. Moheb, A. Mehrabani Zeinabad, M. A. Masigol // *ChemEngResDes*, 2015 ; 98:81–88.

52. Ji ZY. Preliminary study on recovering lithium from high Mg²⁺/Li⁺ ratio brines by electro dialysis / Ji ZY, Chen QB, Yuan JS, Liu J, Zhao YY, Feng WX // *Separ Purif Technol* 2017; 172: 168–77.

53. Bunani S. Effect of process conditions on recovery of lithium and boron from water using bipolar membrane electro dialysis (BMED) / Bunani S, Arda M, Kabay N, Yoshizuka K, Nishihama S. // *Desalination* 2017; 416:10–5.

54. Ipekçi D. Effect of acid-base solutions used in acid-base compartments for simultaneous recovery of lithium and boron from aqueous solution using bipolar membrane electro dialysis (BMED) / Ipekçi D, Altıok E, Bunani S, Yoshizuka K, Nishihama S, Arda M, Kabay N. // *Desalination* 2018; 448: 69–75.

55. Hoshino T. Innovative lithium recovery technique from seawater by using world-first dialysis with a lithium ionic superconductor / T. Hoshino // *Desalination* 2015; 359: 59–63.

56. Hoshino T. Lithium recovery from seawater by electro dialysis using ionic liquid-based membrane technology / T. Hoshino // *ECS Trans* 2014; 58: 173–7.

57. О содержании лития в геотермальных водах Чеченской Республики / В. В. Сызранцев, З. Ш. Гацаев, М. Ш. Минцаев, А. А. Шаипов // *Геоэнергетика-2022 : коллективная монография по материалам V-й Международной научно-практической конференции ; научные редакторы С. В. Алексеенко, М. Ш. Минцаев, И. А. Керимов. — Грозный, 2022. — С. 414—418.*

58. Стратегия социально-экономического развития Северо-Кавказского федерального округа до 2025 года (Утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 6 сентября 2010 г. № 1485-р).

LITERATURE

1. Ling Li. Lithium Recovery from Aqueous Resources and Batteries: A Brief Review / Ling Li, Vishwanath G. Deshmane, M. Parans Paranthamal, Ramesh Bhav2, Bruce A. Moyer and Stephen Harrison // *Johnson Matthey Technology Review*, Volume 62, Issue 2, Apr 2018, p. 161–176. — DOI: <https://doi.org/10.1595/205651317X696676>

2. *Liu X.* Study on extraction of lithium from salt lake brine by membrane electrolysis / Liu X, Chen X, He L, Zhao Z. // *Desalination* 2015; 376:35—40.
3. *Li X.* Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: a review / Li X, Mo Y, Qing W, Shao S, Tang CY, Li J. // *J Membr Sci* 2019;591:
4. *Meshram P.* Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: a comprehensive review / P. Meshram, B. D. Pandey, T. R. Mankhand // *Hydrometallurgy* 150 (2014) 192—208.
5. *Jiajia Wang, Xiyan Yue, Peifen Wang, Tao Yu, Xiao Du, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula, Guoqing Guan,* Electrochemical technologies for lithium recovery from liquid resources: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* // V. 154, 2022, 111813, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111813>.
6. *Xianhui Li.* Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review / Xianhui Li, Yinghui Mo, Weihua Qing, Senlin Shao, Chuyang Y. Tang, Jianxin Li // *Journal of Membrane Science*, Volume 591, 2019, 117317, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117317>.
7. *Jiachun Xiong.* Lithium extraction from high-sodium raw brine with $\text{Li}_0.3\text{FePO}_4$ electrode / Jiachun Xiong, Lihua He, Zhongwei Zhao // *Desalination*, 535, 2022, 115822
8. *Ryabtsev A. D.* Hydromineral raw materials — an inexhaustible source of lithium in the 21st century / A. D. Ryabtsev // *Vestn. Tomsk. Polytechnic University.* — 2004. — Vol. 307, No. 7. — P. 64—69.
9. *Kim S.* Electrochemical lithium recovery with a LiMn_2O_4 -zinc battery system using zinc as a negative electrode / Kim S, Lee J, Kim S, Kim S, Yoon J. // *Energy Technol.* 2018; 6: 340—4.
10. *Titarenko V. I.* ZAO Ecostar-Nautekh. Method for producing high-purity lithium carbonate from lithium-bearing chloride brines. Russian Federation Patent No. 2283283 / V. I. Titarenko, A. D. Ryabtsev, L. T. Menzheres, N. P. Kotsupalo, A. A. Kurakov, E. P. Gushchina // Claimed 30.12.04. Published 10.09.06. Bulletin No. 25.
11. *Ryabtsev A. D.* (ZAO) Ecostar-Nautekh. Calcination method for producing lithium carbonate from lithium-bearing raw materials. Patent No. 2560359 / A. D. Ryabtsev, V. I. Titarenko, N. P. Kotsupalo, A. A. Kurakov, E. P. Gushchina, A. V. Ten // Claim. 19.11.2013, Published. 20.08.2015, Bulletin No. 23.
12. *Kotsupalo N. P.* Chemistry and technology of obtaining lithium compounds from lithium-bearing hydromineral raw materials / N. P. Kotsupalo, A. D. Ryabtsev. — Novosibirsk : Academic Publishing House «Geo», 2008. — 291 p.
13. *Kaneko J.* Adsorption of lithium from seawater on mixed oxides, gels of aluminum and magnesium oxides / J. Kaneko, W. Tanahashi // *Colloid and Surfaces.* — 1990. — V. 47, No. 7. — P. 69—70.
14. *Chitakar R.* Nippon Kaishi Gakkaishi / R. Chitakar, M. Tsuji, M. Abe, K. Hayashi. — 1990. — V. 44, No. 4. — P. 267—271.
15. *Kotsupalo N. P.* Intercalation processes in sorption technology of lithium extraction from natural brines / N. P. Kotsupalo, A. D. Ryabtsev, V. V. Boldyrev // *Chemical technology-2011*, Vol. 1, No. 1. — Pp. 36—43.
16. *Ryabtsev A. D.* «Ecostar-Nautekh». Method for obtaining lithium concentrate from lithium-bearing natural brines and its processing into lithium chloride or lithium carbonate. Russian Federation Patent 2659968 / A. D. Ryabtsev, V. I. Titarenko, N. P. Kotsupalo, L. T. Menzheres, E. V. Mamilova, A. A. Kurakov, N. M. Nemkov, A. A. Kurakov, S. A. Antonov, E. P. Gushchina // declared. 14.04.2017, published. 04.07.2018
17. *Ryabtsev A. D., Ecostar-Nautekh CJSC.* Method for selective sorption extraction of lithium from brines and device for its implementation. Russian Federation Patent No. 2050330, IPC C02F 1/28 / A. D. Ryabtsev, L. T. Menzheres, N. P. Kotsupalo, E. P. Gushchina, L. G. Starikovskiy // declared. 16.02.1993 published. 20.12.1995, Bulletin No. 35.
18. *Ryabtsev A. D.* Ecostar-Nautekh CJSC. Method for obtaining lithium concentrate from lithium-bearing natural brines and processing it. Russian Federation Patent No. 2516538, IPC C01D 15/04 / A. D. Ryabtsev, V. I. Titarenko, N. P. Kotsupalo, L. T. Menzheres, E. V. Mamilova, A. A. Kurakov, N. M. Nemkov, A. V. Ten, L. A. Serikova // declared 17.02.2012, published 20.05.2014, Bulletin No. 14
19. *Sakhabutdinov R. Z.* NTC Tatneft LLC, Method for sorption extraction of lithium from lithium-containing brines. Russian Federation Patent 2720420 / R. Z. Sakhabutdinov, F. R. Gubaidulin, L. V. Kudryashova, E. Yu. Zvezdin, E. S. Buslaev // declared 06.05.2019, published 29.04.2020.
20. *Ryabchikov B. E.* Modern training / B. E. Ryabchikov. — Moscow : DeLi plus, 2013. — 179 p.
21. *Quist-Jensen C. A.* Perspectives on mining from sea and other alternative strategies for minerals and water recovery — the development of novel membrane operations / C. A. Quist-Jensen, A. Ali, E. Drioli, F. Macedonio // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 94 (2019), pp. 129—134.
22. *Wen X.* Preliminary study on recovering lithium chloride from lithium-containing waters by nanofiltration / X. Wen, P. Ma, C. Zhu, Q. He, X. Deng // *Separ. Purif. Technol.*, 49 (2006), pp. 230—236.
23. *Yang G.* Investigation of $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ separation by nanofiltration / G. Yang, H. Shi,

W. Liu, W. Xing, N. Xu // *Chin. J. Chem. Eng.*, 19 (2011), pp. 586—591.

24. *Sun S. Y.* Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane / S. Y. Sun, L. J. Cai, X. Y. Nie, X. Song, J. G. Yu // *J. Water Process Eng.*, 7 (2015), pp. 210—217.

25. *Somrani A.* Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration, (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRO) / A. Somrani, A. H. Hamzaoui, M. Pontie // *Desalination*, 317 (2013), pp. 184—192

26. *Zhang H. Z.* Positively charged capillary nanofiltration membrane with high rejection for Mg^{2+} and Ca^{2+} and good separation for Mg^{2+} and Li^+ / H. Z. Zhang, Z. L. Xu, H. Ding, Y. J. Tang // *Desalination*, 2017; 420: 158—166.

27. *W. Li.* A positively charged composite nanofiltration membrane modified by EDTA for $LiCl/MgCl_2$ separation / W. Li, C. Shi, A. Zhou, X. He, Y. W. Sun, J. L. Zhang // *Separ. Purif. Technol.*, 186(2017), pp.233—242.

28. *Guo Y.* Polystyrene sulfonate threaded through a metal-organic framework membrane for fast and selective lithium-ion separation / Y. Guo, Y. L. Ying, Y. Y. Mao, X. S. Peng, B. L. Chen // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 (2016), pp. 15120—15124.

29. *Swain B.* Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review / B. Swain // *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 92 (10) (2016), pp. 2549—2562.

30. *Maximini A.* Development of a supported liquid membrane process for separating enantiomers of N-protected amino acid derivatives / A. Maximini, H. Chmiel, H. Holdik, N. W. Maier // *J. Membr. Sci.*, 276 (2006), pp. 221—231.

31. *Sharma A. D.* Synergistic interplay between D2EHPA and TBP towards the extraction of lithium using hollow fiber supported liquid membrane / A. D. Sharma, N. D. Patil, A. W. Patwardhan, R. K. Moorthy, P. K. Ghosh // *Separ. Sci. Technol.*, 51 (13) (2016), pp. 2242—2254.

32. *Zante G.* Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes / G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet // *J. Membr. Sci.*, 580(2019), pp. 62—76.

33. *Feng Q.* Lithium (Li^+) extraction/insertion with spinel-type lithium manganese oxides. Characterization of redox-type and ion-exchange-type sites / Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh, K. Ooi // *Langmuir*, 8 (1992), pp. 1861—1867.

34. *Sun D. S.* Highly selective, regenerated ion-sieve microfiltration porous membrane for targeted separation of Li^+ // D. S. Sun, M. J. Meng, Y. J. Yin, Y. Z. Zhu, H. J. Li, Y. S. Yan // *J. Porous Mater.*, 23(2016), pp. 1411—1419.

35. *G. R. Zhu.* Adsorption and desorption properties of Li^+ on PVC-H1.6Mn1.6O4 lithium ion-sieve membrane / G. R. Zhu, P. Wang, P. F. Qi, C. J. Gao // *Chem. Eng. J.*, 235 (2014), pp. 340—348.

36. *Park M. J.* Recyclable composite nanofiber adsorbent for Li^+ recovery from seawater desalination retentate / M. J. Park, G. M. Nisola, A. B. Beltran, R.E. C. Torrejos, J. G. Seo, S. P. Lee, H. Kim, W. J. Chung // *Chem. Eng. J.*, 254 (2014), pp. 73—81.

37. *W. J. Chung.* Continuous lithium mining from aqueous resources by an adsorbent filter with a 3D polymeric nanofiber network infused with ion sieves / W. J. Chung, R.E. C. Torrejos, M. J. Park, E. L. Vivas, L. A. Limjuco, C. P. Lawagon, K. J. Parohinog, S. P. Lee, H. K. Shon, H. Kim, G. M. Nisola // *Chem. Eng. J.*, 309 (2017), pp. 49—62.

38. *Saravaia H.* Single step synthesis of a magnesium doped lithium manganese oxide ion sieve nanomaterial and a SPES/ion sieve composite membrane for the separation of lithium / H. Saravaia, H. Gupta, V. Kulshrestha // *RSC Adv.*, 6 (2016), pp. 106980—106989.

39. *Piletsky S. A.* Receptor and transport properties of imprinted polymer membranes—a review / S. A. Piletsky, T. L. Panasyuk, E. V. Piletskaya, I. A. Nicholls, M. Ulbricht // *J. Membr. Sci.* 157 (2) (1999) 263—278.

40. *Y. Y. Wang,* J. C. Xu, D. Y. Yang, T. Zhang, F. X. Qiu, J. M. Pan, Calix[4]arenes functionalized dual-imprinted mesoporous film for the simultaneous selective recovery of lithium and rubidium, *Appl. Organomet. Chem.* 32 (2018) e4511.

41. L. A. Limjuco, G. M. Nisola, R. E. C. Torrejos, J. W. Han, H. S. Song, K. J. Parohinog, S. Koo, S. P. Lee, W. J. Chung, Aerosol cross-linked crown ether diols melded with poly(vinyl alcohol) as specialized microfibrillar Li^+ adsorbents, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (49) (2017) 42862—42874.

42. *D. S. Sun.* Fabrication of highly selective ion imprinted macroporous membranes with crown ether for targeted separation of lithium ion / D. S. Sun, Y. Z. Zhu, M. J. Meng, Y. Qiao, Y. S. Yan, C. X. Li // *Separ. Purif. Technol.* 175 (2017) 19—26.

43. *Du X.* Electroactive ion exchange materials: current status in synthesis, applications and future prospects / Du X, Hao X, Wang Z, Guan G. // *J Mater Chem* 2016; 4:6236—58.

44. *J. Wang,* X. Yue, P. Wang, T. Yu, X. Du, X. Hao, A. Abudula, G. Guan, Electrochemical technologies for lithium recovery from liquid resources: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V.154, 2022, 111813, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111813>

45. Prospects for extracting lithium from thermal waters of the Chechen Republic / S. Kh. Alikhadzhiev, F. I. Machigova, H. A. Sadykov [et al.] // *Proceedings of the II International Scientific*

and Practical Conference GEOENERGY. — Makhachkala : IP Ovchinnikov Mikhail Arturovich (Alef Printing House), 2016. — P. 24—32.

46. Comparative analysis of the elemental and microelement composition of thermal waters of underground reservoirs of the Chechen Republic / M. Sh. Mintsaeв, A. A. Ataeva, F. I. Machigova, E. I. Tikhomirova // Bulletin of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. — Samara, 2016. — Vol. 18. № 2—3. — P. 771—775.

47. Xiao D. A novel electroactive λ -MnO₂/PPy/PSS core-shell nanorods coated electrode for selective recovery of lithium ions with low concentration / Xiao D, Guan G, Li X, Jagadale A, Ma X, Wang Z, Hao X, Abudula A. // J Mater Chem 2016; 4: 13989—96.

48. Liu DF, Sun SY, Yu JG. A new high-efficiency process for Li⁺ recovery from solutions based on LiMn₂O₄/ λ -MnO₂ materials. Chem Eng J 2018; 377: 119825.

49. Wang Q. A novel H_{1.6}Mn_{1.6}O₄/reduced graphene oxide composite film for selective electrochemical capturing lithium ions with low concentration / Wang Q, Du X, Gao F, Liu F, Liu M, Hao X, Tang K, Guan G, Abudula A. // Separ Purif Technol 2019; 226: 59—67.

50. Zhao WY. Waste conversion and resource recovery from wastewater by ion exchange membranes: state-of-the art and prospective / Zhao WY, Zhou M, Yan B, Sun X, Yang L, Wang Y, Xu T, Yang Z. // Ind Eng Chem Res 2018; 57: 6025—39.

51. Parsa N. Recovery of lithium ions from sodium-contaminated lithium bromide solution by using electro dialysis process / N. Parsa, A. Moheb, A. Mehrabani Zeinabad, M. A. Masigol // ChemEngResDes, 2015; 98:81—88.

52. Ji ZY. Preliminary study on recovering lithium from high Mg²⁺/Li⁺ ratio brines by electro dialysis / Ji ZY, Chen QB, Yuan JS, Liu J, Zhao YY, Feng WX // Separ Purif Technol 2017; 172: 168—77.

53. Bunani S. Effect of process conditions on recovery of lithium and boron from water using bipolar membrane electro dialysis (BMED) / Bunani S, Arda M, Kabay N, Yoshizuka K, Nishihama S. // Desalination 2017; 416:10—5.

54. Ipekçi D. Effect of acid-base solutions used in acid-base compartments for simultaneous recovery of lithium and boron from aqueous solution using bipolar membrane electro dialysis (BMED) / Ipekçi D, Altıok E, Bunani S, Yoshizuka K, Nishihama S, Arda M, Kabay N. // Desalination 2018; 448: 69—75.

55. Hoshino T. Innovative lithium recovery technique from seawater by using world-first dialysis with a lithium ionic superconductor / T. Hoshino // Desalination 2015; 359: 59—63.

56. Hoshino T. Lithium recovery from seawater by electro dialysis using ionic liquid-based membrane technology / T. Hoshino // ECS Trans 2014; 58: 173—7.

57. On the lithium content in geothermal waters of the Chechen Republic / V. V. Syzrantsev, Z. Sh. Gatsaev, M. Sh. Mintsaeв, A. A. Shaipov // Geoenenergetics-2022. Collective monograph based on the materials of the V-th International scientific and practical conference ; Scientific editors S. V. Alekseenko, M. Sh. Mintsaeв, I. A. Kerimov. — Grozny, 2022. — Pp. 414—418.

58. Strategy for the socio-economic development of the North Caucasus Federal District until 2025 (Approved by the Order of the Government of the Russian Federation of September 6, 2010 No. 1485-p).

УДК 338.012.3

ФАКТОРЫ, ОКАЗЫВАЮЩИЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Коды JEL: O12, L44

Шевцов Ю. В., аспирант кафедры управления социально-экономическими системами и бизнес-процессами, Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова (филиал), г. Воронеж, Россия

E-mail: promexhim@gmail.com; SPIN-код 8443-0826

Поступила в редакцию 11.11.2024. Принята к публикации 21.11.2024

Аннотация

Актуальность темы. Социальные, экономические и экологические показатели играют ключевую роль в устойчивом развитии атомной энергетики РФ в условиях цифровой трансформации. Установленные путем корреляционного и регрессионного анализа показатели имеют прямую связь с потреблением электроэнергии, то есть, чем больше мы производим электроэнергии, тем больше мы ее потребляем, а чем больше мы ее потребляем, тем больше объем выбросов парниковых газов.