

EDN: QTVKQB

УДК 544.726

## Selection of a Sorbent for the Removal of Calcium and Magnesium Ions from Lithium-Containing Brines

Sergey A. Aleinikov<sup>\*a,b</sup>, Natalia V. Belousova<sup>b</sup>,  
Maria R. Kastiuk<sup>a,b</sup> and Tatiana S. Nedelina<sup>a,b</sup>

*<sup>a</sup>JSC “Axion – Rare and Noble Metals”*

*Moscow region, Andreevka, Russian Federation*

*<sup>b</sup>Siberian Federal University*

*Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 25.04.2023, received in revised form 12.02.2024, accepted 14.02.2024

**Abstract.** The article investigates the possibility of sorption removal of calcium and magnesium ions from lithium-containing brines using chelate ion-exchange resins with iminodiacetate (Diaion CR 11), phosphonic (Purolite S 950) and sulfophosphonic (Purolite S 957) functional groups. Experiments on the sorption of calcium and magnesium under dynamic conditions from a model chloride solution containing ions of alkali (Li, Na, K) and alkaline earth metals (Ca, Mg) have been carried out. The total dynamic exchange capacity and separation factors for each of the sorbents were determined. A sorbent was chosen that allows efficient removal of calcium and magnesium ions from lithium-containing chloride solutions.

**Keywords:** sorption purification, lithium-containing brines, ion exchange, sorbent capacity, sorbent selectivity.

Citation: Aleinikov S. A., Belousova N. V., Kastiuk M. R., Nedelina T. S. Selection of a sorbent for the removal of calcium and magnesium ions from lithium-containing brines. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(1), 96–104.  
EDN: QTVKQB



## Выбор сорбента для очистки литийсодержащих рассолов от ионов кальция и магния

С. А. Алейников<sup>а, б</sup>, Н. В. Белоусова<sup>б</sup>,  
М. Р. Кастюк<sup>а, б</sup>, Т. С. Неделина<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>АО «Аксион – Редкие и Драгоценные Металлы»

Московская область, р.п. Андреевка, Российская Федерация

<sup>б</sup>Сибирский федеральный университет

Красноярск, Российская Федерация

**Аннотация.** В статье исследуется возможность сорбционной очистки литийсодержащих рассолов от ионов кальция и магния с использованием хелатных ионообменных смол с иминодиацетатными (Diaion CR 11), фосфоновыми (Purolite S 950) и сульфосфосоновыми (Purolite S 957) функциональными группами. Проведены эксперименты по сорбции кальция и магния в динамических условиях из модельного хлоридного раствора, содержащего ионы щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных металлов (Ca, Mg). Определена полная динамическая обменная емкость и коэффициенты разделения для каждого из сорбентов. По результатам полученных данных выбран сорбент, позволяющий эффективно удалять ионы кальция и магния из хлоридных литийсодержащих растворов.

**Ключевые слова:** сорбционная очистка, литийсодержащие рассолы, ионный обмен, емкость сорбента, селективность сорбента.

Цитирование: Алейников С. А., Белоусова Н. В., Кастюк М. Р., Неделина Т. С. Выбор сорбента для очистки литийсодержащих рассолов от ионов кальция и магния. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(1). С. 96–104. EDN: QTVKQB

### Введение

В последнее десятилетие наблюдается повышенный спрос на портативную электронику, а также на электромобили. Развитие рынка электромобилей стало возможно во многом благодаря доступности перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов. Для изготовления электродных материалов литий-ионных аккумуляторов используется карбонат лития батарейного сорта, содержащий не менее 99,8 % основного вещества.

Источниками лития служат как твердоминеральные, так и гидроминеральные ресурсы, однако в настоящее время лишь 15 % мировой добычи лития приходится на твердоминеральное сырье [1]. Особенностью гидроминеральных источников лития является низкая себестоимость получения продукта, которая достигается за счет естественного (солнечного) выпаривания рассолов в условиях аридного климата и получения литиевого концентрата непосредственно у источника, в то время как переработка твердоминеральных ресурсов сопряжена с большими капитальными затратами на обогащение литийсодержащих руд.

Особое внимание при производстве батарейного карбоната лития уделяется удалению кальция и магния. Традиционные способы, включающие главным образом осаждение трудно-

растворимых солей кальция и магния [2], не позволяют получать высокочистый карбонат лития. Однако ионы кальция и магния могут быть удалены из литийсодержащего раствора сорбцией на селективный сорбент.

Среди коммерческих сорбентов, способных достаточно селективно поглощать ионы кальция и магния, наибольший интерес представляют хелатные катиониты. Удаление кальция и магния из литийсодержащих растворов с помощью хелатирующих сорбентов изучалось в работах [3–11]. В работе [3] исследовалась сорбция кальция и магния на катиониты с аминофосфоновыми (Purolite S 950, S 940) и иминодиацетатными (Purolite S 930) активными группами в статических условиях при различных значениях pH раствора. По результатам проведенных экспериментов авторы делают заключение о том, что катиониты с аминофосфоновыми активными группами являются более эффективными. Эффективность аминофосфонового катионита (Amberlite IRC 747) для глубокой очистки литийсодержащих растворов от ионов кальция и магния в динамических условиях была также показана в работах [4], [5] и в патенте [6] (Purolite S 940). Наряду с этим в работах [7], [8] была показана способность иминодиацетатных катионитов (Purolite S 930, Amberlite IRC 748, AXIONIT 3S) удалять ионы кальция и других примесных элементов из литийсодержащих растворов в статических условиях.

Еще одна работа [9], посвященная сорбционной очистке раствора хлорида лития от ионов примесных элементов, в том числе от кальция и магния, показывает, что ионы кальция и магния могут быть эффективно удалены с использованием сульфопосфонового катионита (Purolite S 957) в H форме.

Как показывает анализ имеющейся информации, результаты исследований, посвященные сорбционной очистке литийсодержащих растворов от кальция и магния, не позволяют однозначно выбрать наиболее эффективный хелатный катионит, поскольку отсутствуют данные о сравнении показателей их емкости и селективности. Так как большинство промышленных сорбционных процессов проводится в динамических условиях, мы считаем, что при выборе сорбента для удаления кальция и магния стоит руководствоваться результатами сорбции именно в динамике.

Цель нашей работы заключается в выборе эффективного сорбента для очистки хлоридных литийсодержащих растворов от ионов кальция и магния в динамических условиях. Основными критериями выбора являются емкость сорбента и его селективность к ионам кальция и магния.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служил модельный соляной раствор, приготовленный растворением в воде хлоридов кальция, магния, натрия, калия и лития. Состав модельного раствора подбирался исходя из имеющихся данных о составе гидроминеральных источников крупнейших месторождений лития в странах Южной Америки (так называемого литиевого треугольника, куда входят Чили, Аргентина, Боливия). В табл. 1 приведен ICP-AES анализ модельного раствора.

В качестве хелатных катионообменных смол использовали коммерческие образцы Purolite S 950, Diaion CR 11 и Purolite S 957 (табл. 2).

Для определения емкости и селективности сорбентов ионообменную колонку ИОК ВЗОР 30/24/300 наполняли 30 мл соответствующего сорбента (табл. 2) и водой. Через колонку с сор-

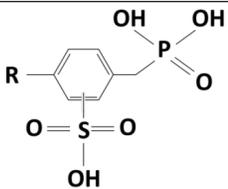
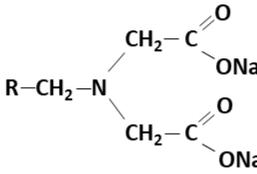
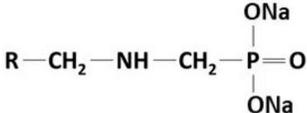
Таблица 1. Модельный раствор для сорбции кальция и магния (pH 7)

Table 1. Model solution for sorption of calcium and magnesium (pH 7)

Содержание, мг/л				
Li	Mg	Ca	Na	K
1170	3608	3101	84130	7645

Таблица 2. Используемые сорбенты

Table 2. Used sorbents

№	Наименование	Активная группа	Структура активной группы	Рабочая форма
1	Purolite S 957	Сульфоновая, Фосфоновая		H <sup>+</sup>
2	Diaion CR 11	Иминодиацетатная		Na <sup>+</sup>
3	Purolite S 950	Аминофосфоновая		Na <sup>+</sup>

бентом перистальтическим насосом Masterflex L/S 7519–06 восходящим потоком пропускали модельный раствор, содержащий ионы Ca, Mg, Na, Li, K (табл. 1), со скоростью потока 1 колоночный объем (колоночный объем – объем сорбента в колонке) в час (30 мл/час). На выходе из колонки рафинат фракционировался с помощью коллектора фракций Vuchi C 660 по 0,5–1 колоночных объемов (15–30 мл).

Концентрацию ионов кальция, магния, калия, натрия и лития в исходном растворе и рафинатах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) с использованием атомно-эмиссионного спектрометра Thermo Scientific iCAP 7400. На рис. 1 представлена схема лабораторной установки по проведению сорбции в динамических условиях.

По результатам ICP-AES анализа фракций рафинатов строили выходные кривые сорбции (рис. 2–4), а также рассчитывали полную динамическую обменную емкость сорбента по формуле (1) и коэффициенты разделения по формулам (2) и (3).

Полную динамическую обменную емкость каждого из сорбентов рассчитывали по формуле:

$$\text{ПДОЕ} = \frac{\sum_{i=1}^m (C_0 - C_i) \times V - C_0}{V_{\text{сорбента}}} - 0,75 \cdot C_0, \text{ ммоль} - \frac{\text{ЭКВ}}{\text{мл}} \quad (1)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация элемента (Ca, Mg) в растворе, ммоль-экв/мл;  $C_i$  – концентрация элемента (Ca, Mg) в  $i$ -ой фракции рафината, ммоль-экв/мл;  $m$  – количество фракций рафината;  $V$  – объем фракции рафината, мл;  $V_{\text{сорбента}}$  – объем сорбента, мл; 0,75 – коэффициент, учитывающий объем раствора в межгранульном пространстве колонны.



Рис. 1. Схема лабораторной сорбционной установки

Fig. 1. Scheme of laboratory sorption plant

Так как на момент начала эксперимента в колонке находилась вода, а по окончании эксперимента колонка была заполнена исходным раствором, для корректных расчетов ПДОЕ учитывался объем исходного раствора, находящийся в межгранульном пространстве колонны, соответствующий 0,75 КО.

Оценку избирательности каждого из образцов сорбента по отношению к ионам кальция и магния производили относительно ионов лития. Коэффициент разделения кальция и лития рассчитывали по формуле (2), коэффициент разделения магния и лития – по формуле (3).

$$D_{Ca,Li} = \frac{Kd_{Ca}}{Kd_{Li}} = \frac{\bar{C}_{Ca} C_{Li}}{\bar{C}_{Li} C_{Ca}}, \quad (2)$$

$$D_{Mg,Li} = \frac{Kd_{Mg}}{Kd_{Li}} = \frac{\bar{C}_{Mg} C_{Li}}{\bar{C}_{Li} C_{Mg}}, \quad (3)$$

где  $Kd_{Ca}$ ,  $Kd_{Mg}$  и  $Kd_{Li}$  – коэффициенты распределения ионов кальция, магния и лития соответственно между фазами сорбент-раствор;  $\bar{C}_{Ca}$ ,  $\bar{C}_{Mg}$  и  $\bar{C}_{Li}$  – концентрации ионов кальция, магния и лития в фазе насыщенного сорбента (ПДОЕ);  $C_{Ca}$ ,  $C_{Mg}$  и  $C_{Li}$  – концентрации кальция, магния и лития в исходном растворе.

### Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены выходные кривые сорбции для Purolite S 957.

По результатам сорбции Purolite S 957 обладает относительно низкой емкостью по кальцию (0,07 ммоль-экв/мл) и магнию (0,05 ммоль-экв/мл). Наибольшую селективность среди всех элементов, содержащихся в растворе, сорбент проявляет к кальцию  $D_{Ca, Li} = 4,13$  и практически не селективен к магнию  $D_{Mg, Li} = 1,52$ , что также видно на графике выходных кривых сорбции (рис. 2).

Более высокую емкость по кальцию и магнию показал CR 11 с иминодиацетатными группировками. Емкость по кальцию составила 0,23 ммоль/экв-мл, по магнию 0,23 ммоль-экв/мл. С помощью CR 11 удалось получить 1 колоночный объем рафината, очищенного от кальция и магния (рис. 3). CR 11 селективно поглощает кальций  $D_{Ca, Li} = 13,70$  и с меньшей селективностью поглощает магний  $D_{Mg, Li} = 7,03$ .

Наибольшая емкость наблюдается при сорбции кальция и магния на Purolite S 950. В результате эксперимента удалось получить 2 колоночных объема литийсодержащего раствора,

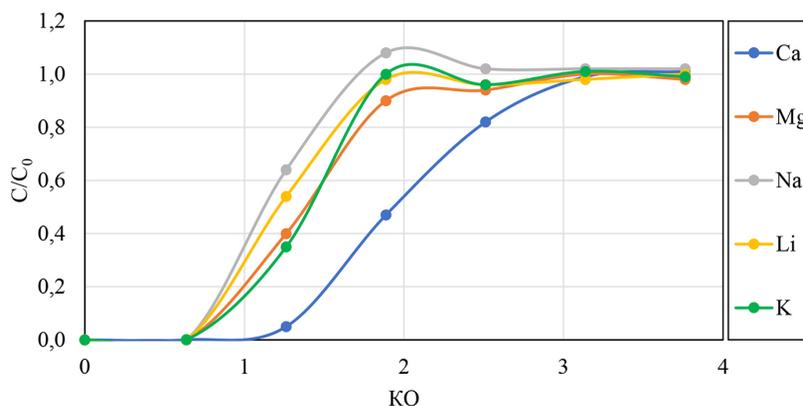


Рис. 2. Выходные кривые сорбции Ca, Mg, Na, Li, K на Purolite S 957. Скорость потока 1 КО/ч

Fig. 2. Output sorption curves Ca, Mg, Na, Li, K on Purolite S 957. Flowrate 1 BV/h

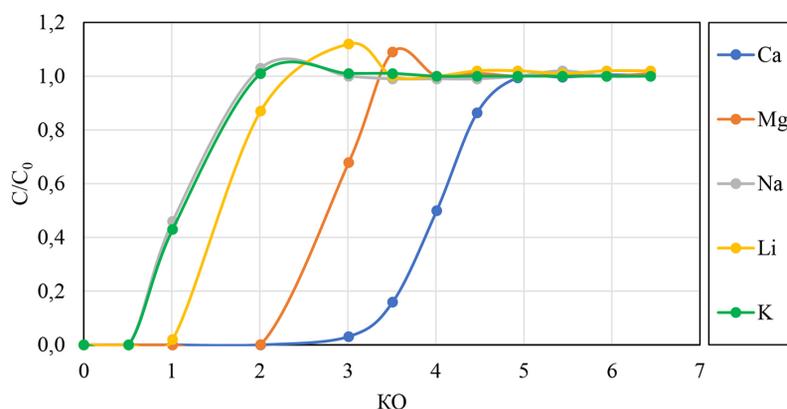


Рис. 3. Выходные кривые сорбции Ca, Mg, Na, Li, K на Diaion CR 11. Скорость потока 1 КО/ч

Fig. 3. Output sorption curves Ca, Mg, Na, Li, K on Diaion CR 11. Flowrate 1 BV/h

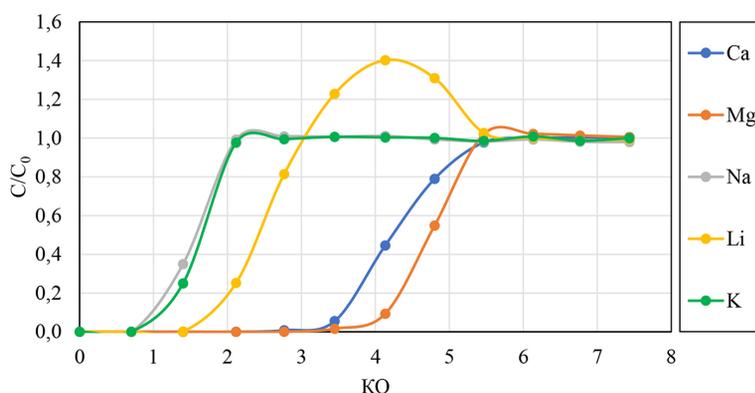


Рис. 4. Выходные кривые сорбции Ca, Mg, Na, Li, K на Purolite S 950. Скорость потока 1 КО/ч

Fig. 4. Output sorption curves Ca, Mg, Na, Li, K on Purolite S 950. Flowrate 1 BV/h

Таблица 3. Результаты определения полной динамической обменной емкости

Table 3. Results of determining the total dynamic exchange capacity

Сорбент	ПДОЕ, ммоль-экв/мл				
	Ca	Mg	Na	Li	K
Purolite S 957	0,07	0,05	0,09	0,04	0,06
Diaion CR 11	0,23	0,23	0,02	0,04	0,00
Purolite S 950	0,25	0,53	1,60	0,11	0,10

Таблица 4. Результаты определения коэффициентов разделения ионов кальция и магния относительно ионов лития

Table 4. Results of determining the separation coefficients of calcium and magnesium ions with respect to lithium ions

Сорбент	$D_{Ca, Li}$	$D_{Mg, Li}$
Purolite S 957	4,13	1,52
Diaion CR 11	13,70	7,03
Purolite S 950	4,83	5,41

практически полностью очищенного от ионов кальция и магния (рис. 4). Емкость по кальцию составила 0,25 ммоль-экв/мл, по магнию – 0,53 ммоль-экв/мл. При этом Purolite S 950 более селективно удаляет магний  $D_{Mg, Li} = 5,41$ , чем кальций  $D_{Ca, Li} = 4,83$ .

В табл. 3 представлены результаты определения полной динамической обменной емкости, в табл. 4 приведены коэффициенты разделения кальция и магния относительно ионов лития.

### Заключение

В результате проведенных экспериментов по сорбции кальция и магния из литийсодержащих соляных растворов в динамических условиях определена емкость сорбентов Purolite

S 957, Diaion CR 11 и Purolite S 950. Наибольшей емкостью обладает хелатирующий катионит с аминофосфоновыми функциональными группами Purolite S 950, суммарная емкость которого по кальцию и магнию составила 0,78 ммоль-экв/мл. Чуть меньшей емкостью обладает Diaion CR 11 с иминодиацетатными группами, суммарная емкость которого по кальцию и магнию составила 0,46 ммоль-экв/мл. Наименьшей емкостью по кальцию и магнию обладает катионит Purolite S 957 с сульфоновыми и фосфоновыми активными группами – 0,12 ммоль-экв/мл. Рассчитанные коэффициенты разделения показали, что Purolite S 950 более селективно удаляет магний, а CR 11 и S 957 – кальций. Таким образом, для удаления кальция и магния из хлоридных литийсодержащих растворов рекомендуется использовать Purolite S 950.

### Список литературы / References

[1] Саркаров Р. А., Белан С.И., Гусейнов Н.М. Оценка современного состояния и перспективы добычи лития и его соединений в России. *Индустриальная экономика* 2022. Т. 1(2), С. 57–68. [Sarkarov R. A., Belan S. I., Guseinov N. M. Assessment of the current state and prospects for the production of lithium and its compounds in Russia. *Industrial'naya ekonomika* 2022. Vol. 1(2), P. 57–68. (In Rus.)]

[2] Meshram P., Pandey B. D., Mankhand T. R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy* 2014. Vol. 150, P. 192–208.

[3] Жанабаева А. К., Бишимбаева Г.К., Жумабаева Д.С., Налибаева А.М., Абдикалыков Е.Н. Разработка технологии получения электродных материалов для литий-ионных батарей из сподуменовой руды казахстанского месторождения. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология* 2022. Т. 12(1), С. 141–152. [Zhanabaeva, A. K., Bishimbaeva, G. K., Zhumabaeva D. S., Nalibaeva A. M., Abdikalykov E. N. Development of technology for obtaining electrode materials for lithium-ion batteries from spodumene ore of Kazakhstan deposit. *Izvestiya vuzov. Applied Chemistry and Biotechnology* 2022. Vol. 12(1), P. 141–152.]

[4] Grágeda M., González A., Grágeda M., Ushak S. Purification of brines by chemical precipitation and ion-exchange processes for obtaining battery-grade lithium compounds. *International Journal of Energy Research* 2018. Vol 42(7), P. 2386–2399.

[5] Yi W., Yan C., Ma P. (2009). Removal of calcium and magnesium from LiHCO<sub>3</sub> solutions for preparation of high-purity Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> by ion-exchange resin. *Desalination* 2009. Vol 249(2), P. 729–735.

[6] Патент 2232714 РФ. Макаренков В. А., Муратов Е. П., Шипунов Н. И., Шевкунов В. П., Пермяков В. А., Селицкий А. А., Способ очистки хлорида лития. Оpubл. 20.07.2004 [Patent 2232714 RU. Makarenkov V. A., Muratov E. P. Shipunov N. I., Shevkunov V. P., Permiakov V. A., Selitskii A. A., Sposob ochistki khlorida litiia. Publ. Date 20.07.2004 (In Rus.)]

[7] Милютин В. В., Некрасова Н. А., Рудских В. В., Волкова Т. С. Получение высокочистого карбоната лития с использованием комплексообразующих ионитов. *Журнал прикладной химии* 2020. Vol. 93(4), P. 540–544. [Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Rudskikh V. V. & Volkova T. S. Preparation of High-Purity Lithium Carbonate Using Complexing Ion-Exchange Resins. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2020. Vol. 93, P. 549–553.]

[8] Милютин В. В., Некрасова Н. А., Рудских В. В., Волкова Т. С. Сорбционная очистка растворов щелочных металлов от примесей щелочноземельных и цветных металлов. *Сорбцион-*

ные и хроматографические процессы 2018. Т. 18(3), С. 365–372. [Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Rudskikh V. V., Volkova T. S. Sorption purification of alkali metal solutions from impurities of alkaline earth and non-ferrous metals. *Sorption and chromatographic processes 2018*. Vol. 18(3), P. 365–372.]

[9] Волкова Т. С., Рудских В.В. Исследование возможности очистки раствора хлорида лития от примесей сорбционным методом. *Журнал прикладной химии 2019*. Т. 92(8), С. 1021–1029. [Volkova T. S., Rudskikh V. V. Study of the Possibility of Purifying Lithium Chloride Solution to Remove Impurities by Sorption Method. *Russian Journal of Applied Chemistry 2019*. Vol. 92(8), P. 1113–1121.]

[10] Волкова Т. С., Рудских В.В. Использование хелатных катионитов для очистки раствора хлорида лития. *Химическая технология 2020*. Т. 21(5), С. 194–198. [Volkova T. S., Rudskikh V. V. Using chelate cationites for the purification of a lithium chloride solution. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering 2021*. Vol. 55(4), P. 772–777.]

[11] Патент 2330810 РФ. Шемякин С.В, Шемякина И. В., Мухин В.В., Муратов Е. П. Способ очистки хлорида лития. Оpubл. 10.08.2008. [Patent 2330810 RU. Shemiakin S.V, Shemiakina I. V., Mukhin V. V., Muratov E. P. Sposob ochistki khlorida litia. Publ. Date 10.08.2008 (In Rus.)]