ВЕСТНИК РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, 2023, том 93, № 7, с. 623–630

С КАФЕДРЫ ПРЕЗИДИУМА РАН

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИТИЯ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО, ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО И ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

© 2023 г. А. Ю. Цивадзе[a,*], В. Е. Баулин[a,b,], Г. В. Костикова[a,***], А. А. Бездомников[a,****]**

[a]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

[b]Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии, Черноголовка, Россия

**E-mail: atsiv43@mail.ru*

***E-mail: mager1988@gmail.com*

****E-mail: galyna_k@mail.ru*

*****E-mail: bezdomnikovaa@phyche.ac.ru*

Поступила в редакцию 01.06.2023 г.
После доработки 08.06.2023 г.
Принята к публикации 16.06.2023 г.

Россия обладает большими запасами лития, позволяющими полностью обеспечить внутренние потребности рынка нашей страны с перспективой развития отечественных производств литий-ионных аккумуляторов, электротранспорта, беспилотных устройств и портативной электроники. Добыча лития – сложный процесс, который определяется климатом, составом рассола и эффективностью доступных технологий. Сегодня российские технологии извлечения лития развиваются в двух направлениях: сорбционное и экстракционное. В статье, подготовленной по материалам доклада, заслушанного на заседании президиума РАН 11 апреля 2023 г., рассматриваются общие тенденции и перспективы совершенствования методов извлечения лития, включая жидкостную экстракцию и сорбцию.

Ключевые слова: литий, сырьевые источники, методы извлечения, экстракция, сорбция.

DOI: 10.31857/S0869587323070101, **EDN:** RPXOOQ

Время безграничных возможностей и больших вызовов – именно так можно охарактеризовать текущее десятилетие. Блокчейн и искусственный интеллект, робототехника и беспилотные устройства, водородная и возобновляемая энергетика, электротранспорт, новые спутниковые технологии и высокотехнологичная медицина – всё это на наших глазах стремительно преобразует окружающий мир. Взрывной рост технологий вселяет надежды и оптимизм относительно будущего человечества. Однако параллельно надвигаются большие вызовы, такие как перманентные экономические и политические кризисы, социальная напряжённость, новая гонка вооружений, пандемии, истощение ресурсной базы, изменение климата. Преодолению некоторых вызовов могут способствовать новые технологии. Успех их внедрения зависит от множества взаимосвязанных факторов. Остановимся на одном из них.

Значимым элементом современных технологий выступает литий. Литиевые источники тока играют ключевую роль в беспилотных устройствах, возобновляемой энергетике, электротранспорте и других сферах. Сам литий применяется не только в производстве литий-ионных аккумуляторов, но и высококачественных стёкол, керамики, смазочных материалов, в металлургии и атомной промышленности. За последнее десятилетие структура потребления лития претерпела значительные изменения. Спрос на этот металл

ЦИВАДЗЕ Аслан Юсупович – академик РАН, заместитель президента РАН, научный руководитель ИФХЭ РАН. БАУЛИН Владимир Евгеньевич – доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, заведующий лабораторией фосфорорганических соединений ИФАВ. КОСТИКОВА Галина Валерьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН. БЕЗДОМНИКОВ Алексей Александрович – младший научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН.

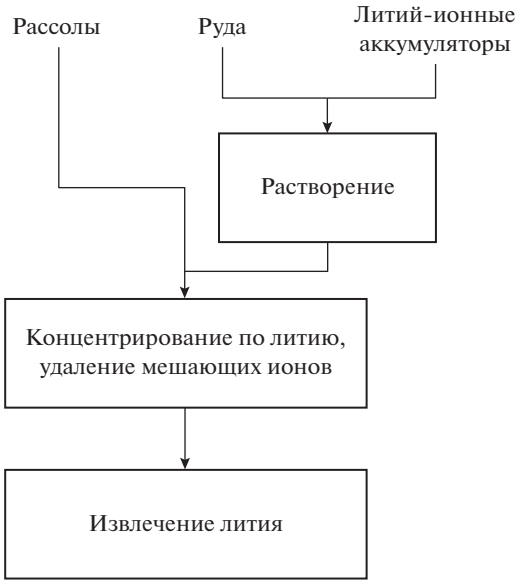

Рис. 1. Общая схема добычи лития из твёрдого и жидкого литиевого сырья

постоянно растёт, повышая его стоимость, опережая недостаточный рост производства.

Ограниченность производства лития связана со сложностями его добычи и особенностями его присутствия в природе. Бóльшая часть этого металла в очень малых концентрациях рассредоточена в морской воде, добыча из которой на нынешнем уровне технологий не окупится, и лишь небольшая доля располагается компактно. Такие запасы присутствуют в литиевой руде, солёных озёрах, геотермальных водах и различных техногенных рассолах. Руда долгое время служила основным источником лития, однако наиболее рентабельные месторождения уже эксплуатируются, а часть их истощилась. Ведущую роль в качестве источника лития приобретают литиевые рассолы, но здесь особенно остро строит проблема селективного извлечения целевого продукта. Литиевые рассолы справедливее называть натриевыми, кальциевыми или магниевыми, так как по большей части они содержат именно Na, Ca, Mg. Содержание же лития редко превышает 0.5 г/л на фоне десятков и сотен граммов других щелочных и щелочноземельных металлов. Низкая концентрация и схожесть свойств с элементами-макрокомпонентами рассола чрезвычайно усложняют добычу.

В общем случае возможность добычи лития определяется энергетическим балансом, отсюда возникает вопрос: реально ли его извлечение без затрат избыточного количества энергии? Энергетический баланс при этом определяется условиями климата, составом рассола и доступными технологиями. Степень аридности климата позволяет оценить применимость методов гелиоконцентрирования, с помощью которых можно попытаться повысить содержание лития в рассоле без затрат электроэнергии. Состав рассола определяет применимость галлургической схемы выделения лития; с ростом соотношения Mg/Li, Ca/Li эта схема теряет эффективность и в конечном итоге становится неприменимой. В свою очередь, доступность и качество технологий приобретают решающее значение при добыче лития из рассолов, залегающих на территориях с неаридным климатом и высоким содержанием Mg и Ca.

Исключая из рассмотрения дорогостоящие физические методы разделения веществ, например, электромагнитное разделение, добыча лития из всех видов источников имеет общий путь (рис. 1). Твёрдое сырьё (руда или отработавшие литий-ионные аккумуляторы) переводится в литийсодержащий раствор, при этом применяются методы физического разделения компонентов, пиро- и гидрометаллургии [1]. Попутно с переводом твёрдого сырья в литийсодержащий раствор возможно выделение различных компонентов, что определяется для каждого конкретного случая (Стадия перевода твёрдого сырья в литийсодержащий рассол – отдельная большая тема, оставляемая нами за рамками данной работы). Полученный литийсодержащий раствор можно отнести к техногенным наряду с получаемыми при добыче нефти, газа, алмазов и т.д. Как техногенные, так и природные рассолы нуждаются в подготовке, она необходима для повышения концентрации лития до рабочей и удаления компонентов, препятствующих его извлечению, а её особенности зависят от конечного метода получения целевого продукта.

Финальное извлечение лития чаще всего реализуется методом осаждения или перекристаллизации, что требует значительного концентрирования по литию. Например, если мы имеем природный рассол с концентрацией Li 0.1 г/л, то в идеальном случае для выделения 90% лития в виде Li_2CO_3 потребуется сконцентрировать исходный раствор приблизительно в 100 раз, то есть практически выпарить его досуха. Если не учитывать присутствие магния и кальция в рассолах, организовать такое концентрирование даже в условиях аридного климата весьма сложно.

Процесс солнечного испарения широко используется в промышленной добыче лития из рассолов. Этот метод позволяет получать литиевые концентраты, содержащие примерно до 5–10 г/л Li, в зависимости от исходного состава рассола. Метод применим только в засушливых, солнечных регионах, то есть в районах с аридным климатом. Для получения концентрата необходим каскад прудов общей площадью в тысячи

гектар и длительное время – от нескольких месяцев до 2 лет.

Рассол в процессе гелиоконцентрирования перекачивается между прудами, в которых в зависимости от исходного состава рассола поэтапно осаждаются NaCl, KCl, различные двойные соли и отделяются щелочноземельные металлы в виде $CaSO_4$, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$ путём добавления в рассол известкового молока ($Ca(OH)_2$), соды ($NaHCO_3$), кальцинированной соды (Na_2CO_3) или различных кислот [2].

Эффективность такого извлечения крайне низка, варьируется от 15 до 70% (бóльшая часть потерь лития связана с его захватом при перекристаллизации побочных солей и с испарением) [2–4]. Помимо низкой эффективности и селективности, метод требует расхода большого количества реагентов, времени, площади и пагубно отражается на экологии из-за засаливания и эрозии почв, значительного расхода пресной воды, которая и без того дефицитна в засушливых регионах. Эти процессы негативно сказываются на благополучии местного населения, вызывая его отток, усиливая социальное напряжение [5].

В настоящие время наблюдается чёткий тренд на развитие литий-селективных технологий, позволяющих значительно сократить энергоёмкость стадии концентрирования рассолов и удаления мешающих/сопутствующих ионов. Активно развиваются методы жидкостной экстракции, сорбции и различные мембранные процессы.

Литий-ионная ситовая (LIS) адсорбция как одна из разновидностей сорбционных методов извлечения позволяет получать литий из рассолов за счёт обратимой интеркаляции лития в кристаллической решётке ионных сит. Можно выделить два основных кандидата на использование в качестве LIS – оксиды лития-марганца (LMO) и оксиды лития-титана (LTO). Помимо LMO и LTO рассматриваются и другие LIS, включая $LiSbO_3$, $LiNbO_3$, $LiMg_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiAlMnO_4$ и $LiFeMnO_4$ [6–9]. Сорбционная ёмкость по литию для таких материалов может достигать 95 мг/г [10].

Извлечение лития, как предполагается, происходит за счёт следующих реакций. Ионный обмен:

$$LiMn_2O_4 + H^+ \leftrightarrow HMn_2O_4 + Li^+,$$

поверхностное диспропорционирование:

$$2LiMn_2O_4 + 4H^+ \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow 3\lambda\text{-}MnO_2 + 2Li^+ + Mn^{2+} + 2H_2O$$

Предполагается, что эти два процесса происходят параллельно, при этом второй процесс негативен, так как приводит к разрушению ионного сита и высвобождению катионов марганца (II).

Существует отечественная разработка получения литиевых концентратов с помощью разновидности двойного гидроксида алюминия лития ДГАЛ-Cl [11]. При обработке литийсодержащим хлоридным раствором ДГАЛ-Cl с дефицитом в нём LiCl происходит восстановление исходного состава двойного соединения $LiCl{\cdot}2Al(OH)_3{\cdot}mH_2O$. Такая обратимая интеркаляция–деинтеркаляция может повторяться многократно. Для лучшего сорбента, полученного методом химического осаждения ДГАЛ-Li из раствора LiCl, ёмкость составляет 8.8–9.8 мг/г, что значительно ниже, чем для сорбентов на основе оксидов лития-марганца и оксидов лития-титана.

Однако на сегодняшний день литий-ионные сита далеки от использования в промышленных масштабах. Основные их недостатки: низкая скорость обмена, дороговизна синтеза, опасность попадания в сточные воды, высокие потери из-за нестабильности структуры. К сожалению, чаще всего повышение стойкости и ресурса сорбента сопровождается снижением его ёмкости и значительным удорожанием.

Существуют так называемые электрохимические ионные насосы (EIP), в которых рабочий электрод способен под действием электрического тока интеркалировать ионы лития. Принцип EIP заключается в улавливании Li^+ из рассола при подаче одного потенциала и высвобождении лития в раствор при подаче другого потенциала. В качестве электродов могут использоваться $\lambda\text{-}MnO_2$ [12], $LiFePO_4$ [13], $Li_{1-x}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ [14] и т.д. Такая электрохимическая экстракция Li является многообещающей технологией при условии, что будут разработаны высокоэффективные ионоселективные электроды, обладающие большой ёмкостью по Li, долговечностью и низкой себестоимостью.

С недавнего времени большое внимание стало уделяться мембранным технологиям извлечения лития, при этом уже разработаны методы, позволяющие одновременно выделять литий и получать питьевую воду [15]. Но, к сожалению, эти технологии неэффективны в высококонцентрированных рассолах, а в полную силу они работают только в случае с морской водой и некоторыми предварительно подготовленными для этого процесса рассолами солёных озёр.

С промышленной точки зрения наиболее перспективно развитие методов жидкостной экстракции, так как они обеспечивают наибольшую производительность процесса при наименьших энергозатратах и простоте аппаратурного оформления.

Исследования выделения лития из растворов щелочных и щелочноземельных металлов природного происхождения или продуктов выщелачивания из минерального сырья методами жид-

костной экстракции растворителем проводятся начиная с XVIII в. За это время рассмотрен широкий спектр веществ, и наиболее эффективными оказались спирты, эфиры и их смеси [16–18].

Для крупнотоннажного производства лития органические растворители в качестве экстрагентов практически не рассматриваются, так как имеют существенные недостатки, в их числе низкая температура кипения, высокая токсичность, пожаро- и взрывоопасность, низкая степень извлечения и селективность экстракции. Многие органические растворители, эффективные в случае солей лития, имеют склонность растворять в себе определённые количества воды [19], а вместе с ней соли натрия, калия, магния и кальция, что делает процесс экстракции неселективным, а при отгонке растворителей возможны побочные реакции. Из-за низких коэффициентов распределения лития и разделения его с щелочными и щелочноземельными металлами возникает необходимость предварительного концентрирования или большого количества ступеней экстракции. Сегодня жидкостную экстракцию чистым растворителем используют лишь для удаления соединений бора из литиевого сырья с помощью н-октанола [20].

В последнее время ионные жидкости и глубокие эвтектические растворители рассматриваются в качестве альтернативы традиционным органическим растворителям. Ионная жидкость – это органическая соль, состоящая из органического катиона и органического или неорганического аниона с температурой плавления ниже комнатной 100°C. Основные преимущества этих растворителей проявляются в чрезвычайно низком давлении паров и высокой химической и термической стабильности, низкой растворимости в воде при высокой растворяющей способности. Поэтому замена легколетучих органических растворителей на ионные жидкости исключает потери растворителя с выходом его в атмосферу, снижая как экологический след, так и стоимость процесса.

Экстракция ионными жидкостями может происходить по сольватному и по ионообменному механизму, при котором катион ионной жидкости замещается катионом металла, образуя ионную пару с анионом литиевой соли. Примером может служить экстракция лития тетрабутилфосфоний бис(2,4,4-триметилпентил)фосфинатом ([P_{4444}][BTMPP]) [21]:

$$Li^+_{aq} + [P_{4444}][BTMPP]_{org} + Cl^-_{aq} \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow Li[BTMPP]_{org} + [P_{4444}]Cl_{org}$$

$$[P_{4444}]Cl_{org} \leftrightarrow [P_{4444}]Cl_{aq}$$

К недостаткам существующих ионных жидкостей можно отнести их высокую стоимость, относительно высокую вязкость и плотность. В целом ионные жидкости как самостоятельные экстрагенты проявляют крайне низкую литий-селективность с коэффициентами разделения в несколько единиц в ряду щелочных металлов и с большей селективностью в отношении щелочноземельных металлов, чем щелочных.

Наиболее распространены, особенно в Китае, экстракционные системы извлечения лития на основе хлорида железа и трибутилфосфата (ТБФ). Ряд селективности экстракции для таких систем: $H^+ > Li^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > >> Mg^{2+} > Na+ > > K^+$. Механизм экстракции лития в присутствии трибутилфосфата и хлорида железа (III) детально изучен в работах [22–24], состав экстрагируемого комплекса имеет вид $[Li(ТБФ)_x(H_2O)_{4-x}][FeCl_4]$ (где $x = 1–2$, координация трибутилфосфата с литием происходит за счёт электростатических взаимодействий катиона и кислорода фосфатной – P=O группы). Процесс экстракции лития системами на основе $FeCl_3$ и ТБФ можно разделить на несколько этапов:

$$Li^+_{aq} + FeCl^-_{4aq} + n\text{TBP}_{org} = LiFeCl_4 \cdot n\text{TBP}_{org}$$

$$Mg^{2+}_{aq} + 2FeCl^-_{4aq} + n\text{TBP}_{org} = Mg(FeCl_4)_2 \cdot n\text{TBP}_{org}$$

экстракция, в ходе которой литий замещает катион в органическом комплексе, этим катионом может быть не только H^+, но и Na^+, K^+, Mg^{2+} в зависимости от того, подвергалась ли органическая фаза омылению/регенерации перед этапом экстракции; помимо извлечения целевого компонента происходит и экстракция побочных в соответствии с рядом селективности и концентраций этих компонентов;

$$H^+_{aq} + \frac{1}{2}Mg(FeCl_4)_2 \cdot n\text{TBP}_{org} =$$
$$= HFeCl_4 \cdot n\text{TBP}_{org} + \frac{1}{2}Mg^{2+}_{aq}$$

промывка, в ходе которой удаляются побочно захваченные компоненты, такие как Mg^{2+}, $B(OH)_3$, Na^+ и K^+; параллельно с промывкой происходит частичное удаление лития из органической фазы, варьируя условия промывки можно минимизировать эти потери;

$$H^+_{aq} + LiFeCl_4 \cdot n\text{TBP}_{org} = HFeCl_4 \cdot n\text{TBP}_{org} + Li^+_{aq}$$

реэкстракция, в ходе которой Li^+ полностью удаляется из экстракта;

$$Na^+_{aq} + OH^-_{aq} + HFeCl_4 \cdot n\text{TBP}_{org} =$$
$$= NaFeCl_4 \cdot n\text{TBP}_{org} + H_2O_{aq}$$

регенерация экстрагента/омыление, в ходе которой экстрагент подвергается обработке щелочами или карбонатами для замещения H^+ в органическом комплексе на менее литий-конкурентные

ионы с целью повышения эффективности экстракции.

Как показано в работе [25], для существования [$FeCl_4$] необходимо поддерживать высокое, порядка 6 моль/л, содержание в водной фазе хлорид-ионов. Для поддержания высокого содержания хлорид-ионов можно использовать различные соли, например $MgCl_2$, $CaCl_2$ и NH_4Cl, NaCl, KCl, лучше всего подходит $MgCl_2$ из-за наибольшей высаливающей способности и небольшой конкуренции в процессе экстракции с Li^+. Помимо концентрации хлорид-ионов в системе нужно регулировать соотношение Fe/Li, которое влияет на эффективность экстракционного процесса. Оптимальное соотношение выбирается исходя из целевых показателей и зависит от условий проведения процесса, от составов водной и органической фаз на каждом этапе. В таких системах получаемый литиевый экстракт чаще всего имеет низкую чистоту и загрязнён натрием и железом. Помимо этого данная система оказывается чрезвычайно коррозионно-активной, сложной в организации и экологически небезопасной, что требует использования дорогого оборудования и соблюдения особых правил утилизации отработанных рассолов.

Многие макроциклические соединения, такие как краун-эфиры [26–29], макроциклические ионофоры [30, 31], криптанды [32–35], каликсарены и каликспирролы [36, 37], порфирины [38], сферанды [39], макроциклические комплексы [40] и подобные макроциклам фосфорил-поданды [41–43] способны селективно связывать литий. На данный момент достаточное количество экспериментальных данных по жидкостной экстракции лития макроциклическими соединениями имеется лишь для краун-эфиров.

Краун-эфиры способны связываться с ионами металлов за счёт электростатических взаимодействий, обладая при этом высокой стереоспецифичностью [44]. Особенно сильно стереоспецифичность проявляется для щелочных и щелочноземельных металлов. Наибольшая стабильность комплекса наблюдается при соответствии размера полости краун-эфира с диаметром иона металла [26, 31, 32]. Изменяя тип и количество донорных атомов, размер кольца краун-эфира и заместителя в боковой цепи можно регулировать пространственную структуру краун-эфиров и их стереоспецифичность. Из-за способности краун-эфиров “подстраиваться” под различные катионы и менять конформации, а также образовывать сэндвичевые комплексы селективность этих соединений может зависеть от условий проведения эксперимента. Таким образом, на селективность влияют тип краун-эфира, тип боковых заместителей в краун-эфире, растворитель, тип аниона, концентрация компонентов рассола и их соотношение (рис. 2).

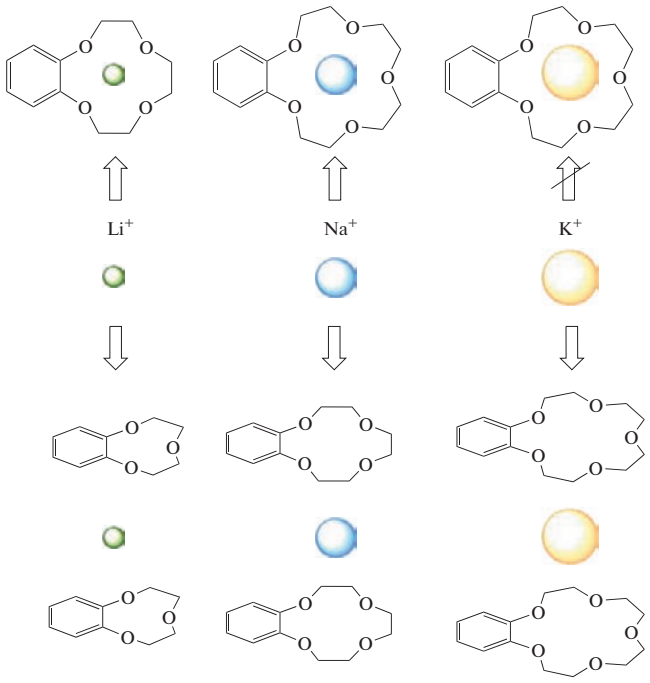

Рис. 2. Комплексообразование щелочных металлов лития, натрия и калия с бензо-9-краун-3, бензо-12-краун-4 и бензо-15-краун-5, образующими одиночный или сэндвич-комплекс

Краун-эфиры и другие макроциклические соединения перспективны в качестве экстрагентов. Но, к сожалению, общедоступные и приемлемые по цене краун-эфиры имеют очень низкую эффективность экстракции лития из многокомпонентных растворов и уступают системам на основе орто-замещённых фенолов, 1,3-дикетонов и системам на основе $FeCl_3$+ТБФ. Для промышленного выделения лития высокоселективными краун-эфирами требуется разработка новых, более эффективных методов их синтеза.

Смеси 1,3-дикетонов (DK) и нейтральных экстрагентов трибутилфосфата (TBP)/триоктилфосфин оксида (TOPO) количественно извлекают литий из щелочных растворов, содержащих большие избытки Na^+, K^+ [45–47]. Степень извлечения щелочных металлов такими смесями закономерно уменьшается в ряду $Li^+ > Na^+ > K^+$ по мере увеличения ионных радиусов щелочных металлов. Извлечение лития происходит через хелатирование енольной формой 1,3-дикетона по катионообменному механизму с образованием шестичленного металлоцикла с последующей координацией с электронодонорными молекулами, такими как TOPO [31] (рис. 3 *а*). Несмотря на то, что 1,3-дикетоны экстрагируют магний лучше, чем литий, это не всегда оказывается ограниче-

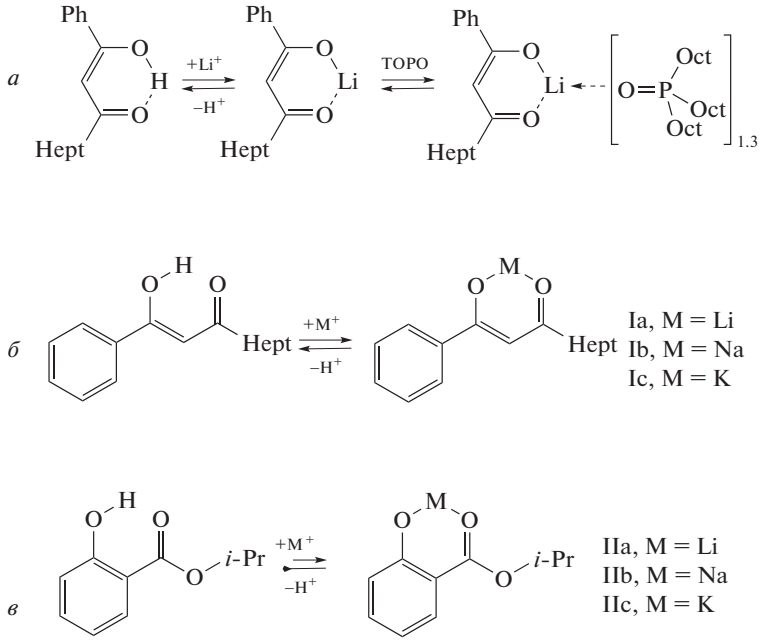

Рис. 3. Механизм синергетической экстракции лития смесью фенилдекан-1,3-дикетона и ТОФО – *а*; схема формирования структуры координационных соединений: фенилдекан-1,3-диона (Ia-c) – *б*, изопропилсалицилата (IIa-c) с катионами лития, натрия и калия – *в*

нием. За счёт большой разницы в экстрагируемости Mg и Li возможна организация процесса разделения лития и магния, в котором выделение лития происходит не на этапе экстракции и реэкстракции, а на этапах промывки [48, 49]. Весьма интересен вариант реализации селективной реэкстракции лития при использовании фосфорной кислоты в качестве реэкстрагента [50]. Однако 1,3-дикетоны – относительно труднодоступные и дорогие соединения, а их производство и использование может сопровождаться экологическими рисками.

Практически все известные в настоящее время литий-селективные экстрагенты были открыты ещё в прошлом веке, и большая часть публикуемых в последнее время работ посвящена детальному их изучению. В связи с этим весьма значимо, что в работах ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина [51, 52] впервые для использования в качестве новых перспективных литий-селективных экстрагентов были предложены эфиры салициловой кислоты. Согласно концепции Р. Пирсона [53], салицилаты также являются жёсткими основаниями и должны образовывать координационные хелаты с жёсткими кислотами, такими как катионы щелочных и щелочноземельных металлов. В наших работах было показано, что за счёт структурного и функционального сходства эфиры салициловой кислоты, как и 1,3-дикетоны, могут образовывать шестичленные металлоциклы с катионами щелочных металлов, устойчивость которых определяет селективность комплексообразования с катионами лития, натрия и калия (рис. 3 *б*, *в*). Результаты лабораторного моделирования процессов извлечения лития с использованием эфиров салициловой кислоты показали их высокую эффективность и стойкость в широком диапазоне концентраций [52, 54]. Использование эфиров салициловой кислоты в качестве новых литий-селективных экстрагентов открывает путь к изучению целого ряда других производных салициловой кислоты и в целом орто-замещённых фенолов с возможностью более тонкой модификации экстрагентов, в отличии от 1,3-дикетонов.

Принципиальная схема извлечения лития жидкостной экстракцией с использованием литий-селективных экстрагентов из гидроминеральных источников сырья сводится к двум стадиям: 1) экстракционное разделение щелочных и щелочноземельных металлов; 2) экстракционное выделение лития из смеси щелочных металлов. Рассолы (рафинат) после извлечения лития по свойствам не отличаются от исходных литийсодержащих рассолов, что позволяет использовать их для получения других ценных компонентов (бром, стройматериалы, противогололёдные реагенты, пресная вода) или повторно в соответствии с исходным назначением, например в процессах добычи нефти и газа.

Коммерчески доступные промышленные экстракторы могут обеспечить производительность 1–120 м^3/ч, что со степенью извлечения лития, достигающей 95%, позволит на одной экстракци-

онной линии получать от 2.02 до 242.8 кг Li_2CO_3/ч для рассолов со средним содержанием лития 0.2 кг/м^3 (по металлу). При организации непрерывного производства 1 год работы экстракционной линии позволит добывать от 17.7 до 2127.1 т Li_2CO_3. Увеличение количества экстракционных линий не сопряжено с техническими сложностями, так как они могут работать параллельно и независимо друг от друга. Таким образом, применение традиционных экстракционных технологий в сочетании с инновационными, экологически безопасными и дешёвыми экстрагентами позволит полностью удовлетворить внутренние потребности российского рынка в литии с перспективой развития отечественных производств литий-ионных аккумуляторов, электротранспорта, беспилотных устройств и портативной электроники.

ИСТОЧНИКИ ФИНАСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (номер проекта 122011300052-1).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wei Q. et al.* Spent lithium ion battery (LIB) recycle from electric vehicles: A mini-review // Sci. Total Environ. Elsevier B.V. 2023. V. 866. August 2022. Article number 161380.
2. *Рябцев А.Д.* Переработка литиеносного поликомпонентного гидроминерального сырья на основе его обогащения по литию. Дис. докт. тех. наук: 05.17.02. Новосибирск, 2011.
3. *Hamzaoui A.H. et al.* Contribution to the lithium recovery from brine // Desalination. 2003. V. 158. № 1–3. P. 221–224.
4. *Swain B.* Recovery and recycling of lithium: A review // Sep. Purif. Technol. Elsevier B.V. 2017. V. 172. P. 388–403.
5. A race for lithium is sparking fears of water shortages in northern Argentina. https://climatechangenews.com/2022/01/07/race-lithium-sparking-fears-water-shortages-northern-argentina/ (дата обращения: 01.06.2023).
6. *Ooi K. et al.* Lithium-ion Insertion/Extraction Reaction with λ-MnO_2 in the Aqueous Phase // Chem. Lett. The Chemical Society of Japan. 1988. V. 17 № 6. P. 989–992.
7. *Shi X. et al.* Synthesis and properties of Li1.6Mn1.6O4 and its adsorption application // Hydrometallurgy. Elsevier. 2011. V. 110. № 1–4. P. 99–106.
8. *Fourquet J.L., Gillet P.A., Le Bail A.* Li^+ H^+ topotactic exchange on $LiSbO_3$: The series Li_{1-x} H_x SbO_3 ($0 \leq \leq x \leq 1$) // Mater. Res. Bull. 1989. V. 24. № 10. P. 1207–1214.
9. *Yu C.L. et al.* Peculiar shuttle-like nano-sized $TiO(OH)_2$/C lithium ion sieve with improved adsorption rate and cycling reliability: Preparation and kinetics // Hydrometallurgy. Elsevier B.V. 2021. V. 203. Article number 105627.
10. *Lawagon C.P. et al.* Adsorptive Li+ mining from liquid resources by H_2TiO_3: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, and mechanisms // J. Ind. Eng. Chem. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. 2016. V. 35. P. 347–356.
11. *Рябцев А.Д. и др.* Научные основы производства селективного к литию сорбента и промышленной технологии извлечения хлорида лития из гидроминерального поликомпонентного сырья // Технология неорганических веществ и материалов. 2020. № 8. С. 338–352.
12. *Lee J. et al.* Highly selective lithium recovery from brine using a λ-MnO_2–Ag battery // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry. 2013. V. 15. № 20. P. 7690.
13. *Trócoli R., Battistel A., La F.* Selectivity of a Lithium-Recovery Process Based on $LiFePO_4$ // Chem. Eur. J. Wiley-VCH Verlag. 2014. P. 9888–9891.
14. *Lawagon C.P. et al.* Li1–xNi0.33Co1/3Mn1/3O_2/Ag for electrochemical lithium recovery from brine // Chem. Eng. J. Elsevier B.V. 2018. V. 348. P. 1000–1011.
15. *Kalmykov D. et al.* Operation of three-stage process of lithium recovery from geothermal brine: Simulation // Membranes (Basel). 2021. V. 11. № 3. P. 1–21.
16. *Caley E.R., Axilrod H.D.* Separation of Lithium from Potassium and Sodium by Treatment of Chlorides with Higher Aliphatic Alcohols // Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. American Chemical Society 1942. V. 14. № 3. P. 242–244.
17. *Gabra G.G., Torma A.E.* Lithium chloride extraction by *n*-butanol // Hydrometallurgy. Elsevier. 1978. V. 3. № 1. P. 23–33.
18. *Bukowsky H., Uhlemann E.* Selective Extraction of Lithium Chloride from Brines // Sep. Sci. Technol. 1993. V. 28. № 6. P. 1357–1360.
19. *Kahlenberg L., Krauskopf F.C.* A new method of separating lithium chloride from the chlorides of the other alkalis, and from the chloride of barium // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society. 1908. V. 30. № 7. P. 1104–1115.
20. *Chagnes A., Swiatowska J.* Lithium process chemistry: Resources, extraction, batteries, and recycling // Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling. 1st ed. Elsevier Ltd, 2015.
21. *Shi C. et al.* Liquid-liquid extraction of lithium using novel phosphonium ionic liquid as an extractant // Hydrometallurgy. Elsevier B.V. 2017. V. 169. P. 314–320.
22. *Zhou Z. et al.* A study on stoichiometry of complexes of tributyl phosphate and methyl isobutyl ketone with lithium in the presence of $FeCl_3$ // Chinese J. Chem. Eng. Elsevier. 2012. V. 20. № 1. P. 36–39.
23. *Zhou Z. et al.* Elucidation of the structures of tributyl phosphate/Li complexes in the presence of FeCl3 via UV-visible, Raman and IR spectroscopy and the method of continuous variation // Chem. Eng. Sci. Pergamon. 2013. V. 101. P. 577–585.
24. *Song J. et al.* Recovery of lithium from salt lake brine of high Mg/Li ratio using Na[FeCl4*2TBP] as extractant: Thermodynamics, kinetics and processes // Hydrometallurgy. Elsevier B.V. 2017. V. 173. P. 63–70.
25. *Zhou Z. et al.* Extraction equilibria of lithium with tributyl phosphate in kerosene and FeCl3 // J. Chem. Eng. Data. American Chemical Society. 2012. V. 57. № 1. P. 82–86.

26. *Torrejos R.E.C. et al.* Design of lithium selective crown ethers: Synthesis, extraction and theoretical binding studies // Chem. Eng. J. Elsevier B.V. 2017. V. 326. P. 921–933.
27. *Kobiro K.* New class of lithium ion selective crown ethers with bulky decalin subunits // Coord. Chem. Rev. Elsevier. 1996. V. 148. P. 135–149.
28. *Walkowiak W., Charewicz W.A., Jeon E.G.* Selective transport of alkali metal cations in solvent extraction by proton-ionizable dibenzocrown ethers // J. Coord. Chem. Taylor & Francis Grou. 1992. V. 27. № 1–3. P. 75–85.
29. *Bartsch R.A. et al.* Influence of ring substituents and matrix on lithium / sodium selectivity of 14-crown-4 and benzo-13-crown-4-compounds // Anal. Chim. Acta. 1993. V. 272. № 2. P. 285–292.
30. *Gohil H. et al.* An Ionophore for High Lithium Loading and Selective Capture from Brine // Inorg. Chem. American Chemical Society. 2019. V. 58. № 11. P. 7209–7219.
31. *Swain B.* Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review // J. Chem. Technol. Biotechnol. John Wiley & Sons. 2016. V. 91. № 10. P. 2549–2562.
32. *Izatt R.M. et al.* Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycle Interaction with Cations and Anions // Chem. Rev. American Chemical Society. 1991. V. 91. № 8. P. 1721–2085.
33. *Bencini A. et al.* Synthesis and Characterization of the New Macrocyclic Cage 5,12,17-Trimethyl-1,5,9,12,17-pentaazabicyclo[7.5.5]nonadecane (L), Which Can Selectively Encapsulate Lithium Ion Thermodynamic Studies on Protonation and Complex Formation. Crystal Structures of // Inorg. Chem. American Chemical Society. 1989. V. 28. № 23. P. 4279–4284.
34. *Brachvogel R.C., Maid H., von Delius M.* NMR Studies on Li^+, Na^+ and K^+ complexes of orthoester cryptand 0-Me_2-1.1.1 // Int. J. Mol. Sci. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2015. V. 16. № 9. P. 20641–20656.
35. *Formica M. et al.* Cryptand ligands for selective lithium coordination // Coord. Chem. Rev. Elsevier. 1999. V. 184. № 1. P. 347–363.
36. *Sliwa W., Girek T.* Calixarene complexes with metal ions // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. Springer. 2010. V. 66. № 1. P. 15–41.
37. *He Q. et al.* Selective Solid–Liquid and Liquid–Liquid Extraction of Lithium Chloride Using Strapped Calix[4]pyrroles // Angew. Chemie – Int. Ed. Wiley-VCH Verlag, 2018. V. 57. № 37. P. 11924–11928.
38. *Sun H., Tabata M.* Separation and transport of lithium of 10-5 m in the presence of sodium chloride higher than 0.1 M by 2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin // Talanta. Elsevier. 1999. V. 49. № 3. P. 603–610.
39. *Cram D.J.* Preorganization–From Solvents to Spherands // Angew. Chemie Int. Ed. English. John Wiley & Sons, Ltd, 1986. V. 25. № 12. P. 1039–1057.
40. *Katsuta S. et al.* Selective extraction of lithium with a macrocyclic trinuclear complex of (1,3,5-trimethylbenzene)ruthenium(II) bridged by 2,3-dioxopyridine // Anal. Sci. The Japan Society for Analytical Chemistry. 2008. V. 24. № 10. P. 1215–1217.
41. *Ivanova I.S., Tsivadze A.Y. et al.* 2,4,6-Tris[2-(diphenylphosphoryl)-4-ethylphenoxy]-1,3,5-triazine: A new ligand for lithium binding // Inorganica Chim. Acta. Elsevier. 2019. V. 497. Article number 119095.
42. *Solov'ev V., Baulin D., Tsivadze A.* Design of phosphoryl containing podands with Li+/Na+ selectivity using machine learning // SAR QSAR Environ. Res. Taylor and Francis Ltd. 2021. V. 32. № 7. P. 521–539.
43. *Kireeva N., Baulin V.E., Tsivadze A.Y.* A Machine Learning-Based Study of Li+ and Na+ Metal Complexation with Phosphoryl-Containing Ligands for the Selective Extraction of Li+ from Brine // ChemEngineering. 2023. V. 7. № 3. Article number 41.
44. *Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е.* Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М.: Наука, 1991.
45. *Pranolo Y., Zhu Z., Cheng C.Y.* Separation of lithium from sodium in chloride solutions using SSX systems with LIX 54 and Cyanex 923 // Hydrometallurgy. Elsevier. 2015. V. 154. P. 33–39.
46. *Harvianto G.R., Kim S.H., Ju C.S.* Solvent extraction and stripping of lithium ion from aqueous solution and its application to seawater // Rare Met. Springer. 2016. V. 35. № 12. P. 948–953.
47. *Zhang L. et al.* Lithium recovery from effluent of spent lithium battery recycling process using solvent extraction // J. Hazard. Mater. Elsevier. 2020. V. 398. Article number 122840.
48. *Zhang L.* Method for extracting and separating lithium and alkaline earth metal from salt lake brine with high sodium-lithium ratio: pat. CN113981243A USA. China, 2021.
49. *Li Z., Binnemans K.* Selective removal of magnesium from lithium-rich brine for lithium purification by synergic solvent extraction using β-diketones and Cyanex 923 // AIChE J. John Wiley and Sons Inc. 2020. V. 66. № 7. Article number 16246.
50. *Çelebi E.E.* A novel lithium phosphate production method by stripping of lithium from the lithium enolate in kerosene using orthophosphoric acid // Hydrometallurgy. 2022. V. 210. Article number 105860.
51. *Tsivadze A.Y. et al.* A New Extraction System Based on Isopropyl Salicylate and Trioctylphosphine Oxide for Separating Alkali Metals // Molecules. 2022. V. 27. № 10. P. 3051.
52. *Bezdomnikov A.A., Tsivadze A.Y. et al.* Liquid extraction of lithium using a mixture of alkyl salicylate and tri-n-octylphosphine oxide // Sep. Purif. Technol. 2023. V. 320. Article number 124137.
53. *Pearson R.G., Songstad J.* Application of the Principle of Hard and Soft Acids and Bases to Organic Chemistry // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society. 1967. V. 89. № 8. P. 1827–1836.
54. Пат. 2784157 Российская Федерация, МПК C22B 26/12 (2006.01). Способ селективного экстракционного извлечения лития из водного щелочного раствора, содержащего хлориды лития, натрия, калия и гидроксид натрия / А.А. Бездомников; заявитель и патентообладатель ИФХЭ РАН. № 2022115330; заявл. 07.06.2022; опубл. 23.11.2022 Бюл. № 33.