

CHAPTER «CHEMICAL SCIENCES»

UNDERGROUND BRAINS AS A PERSPECTIVE LITHIUM SOURCE

ПОДЗЕМНЫЕ РАССОЛЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ЛИТИЯ

Pavel Kudryavtsev¹
Nikolay Kudryavtsev²

DOI: <https://doi.org/10.30525/978-9934-588-15-0-78>

Abstract. In recent years, lithium has become one of the most sought-after elements for the high-tech industry. The need for lithium for batteries has grown particularly, as rechargeable lithium batteries are widely used in the growing market for portable electronic devices and electric vehicles. However, the global resources of high lithium deposits are very limited. Due to the potential depletion of basic lithium resources, poor resources may in the near future become the most promising source of lithium for the global economy. In this article, we tried to estimate the size of mineral resources with a low lithium content. The prospects for the development of lithium production in the world are shown. Also, the possible directions and prospects of lithium extraction from poor sources of raw materials, which are underground brines and associated oil-water, were analyzed. Our research continues to address these problems. Currently hydromineral feedstock gradually become the main source of lithium. Due to the complexity of the salt composition of hydromineral raw materials, the most promising way to extract lithium is the use of highly selective inorganic ion-exchange materials. A correlation was found between the lithium content in underground brines and the potassium and magnesium contents, as the main components in these brines. Elevated lithium content is observed

¹ Professor, Full Member of the IAELPS and RANS,
Deputy Director for Research and Development,
Polymate Ltd – Israel Nanotechnology Research Center, Israel
² Director, Polymate Ltd – Israel Nanotechnology Research Center, Israel

primarily in sodium chloride, chloride-sulfate-potassium formations. Based on this, the estimated lithium reserves in these rocks are estimated at about $7.4 \cdot 10^{12}$ tons of lithium. In underground solutions studied in the world, the lithium content usually ranges from 1 to 200 g/m³, depending on the place of extraction of bottom brine. Such brines are everywhere where salt deposits are. Since groundwater with a low lithium content is essentially inexhaustible and can act as a locally renewable source of lithium. In Ukraine there are four such salt basin. The authors evaluated the prospects for the development of lithium production in the world. The use of highly selective inorganic ion-exchange materials is proposed as the main method for lithium extraction. The difficulty in extracting lithium from salt brines is largely due to the high molar ratio of Na⁺ and Li⁺ ions in them. Sodium is one of the elements closest to lithium in chemical properties and, in addition, has the highest content in natural waters. In some brine classes, the Na / Li ratio can reach $9.5 \cdot 10^4$. Under such conditions, conventional methods based on the deposition of sparingly soluble lithium compounds are ineffective. For these purposes, only sorbents with a high degree of selectivity to Li⁺ ions have prospects. The authors made a qualitative description of the phenomena of selectivity. Our studies have allowed us to develop methods for the synthesis of several types of inorganic sorbents with high selectivity for rare alkaline elements. ISMA-1 sorbents based on manganese and aluminum oxides are suitable for lithium recovery, and FS-2, FS-10 sorbents based on copper ferrocyanides are suitable for the extraction of rubidium and cesium. The sorbent ISMA-1 is a weakly acid cation exchanger, which provides easy sorption of lithium from poor brines. This material is a highly selective sorbent with respect to lithium ions. Its sorption properties with respect to lithium ions make it possible to effectively extract them from solutions with high salinity, including from underground brines and associated petroleum waters. The specific selectivity of this cation exchanger to lithium ions is largely determined by the features of its crystalline structure. Another important factor determining the possibility of using this sorbent for lithium extraction is the kinetics of the sorption process. To determine the effect of the stage of ion diffusion in the pore space of this sorbent, we studied the dependence of the sorption rate on the size of the sorbent granules. Analysis of experimental data showed that this process is controlled by internal diffusion. The sorbent ISMA-1 was

tested in the process of extracting lithium from an underground solution of iodine-bromine production and associated petroleum water. The conducted industrial tests showed the fundamental possibility of creating industries for the extraction of lithium and the manufacture of lithium carbonate, as the main product consumed by industry. These processes can be implemented in the salt deposits of Ukraine and Eastern Europe.

1. Введение

В последние годы литий превратился в один из самых востребованных элементов для отрасли высоких технологий. Особенно возрос расход лития для аккумуляторов, так как перезаряжаемые батареи лития широко применяются на растущем рынке для портативных электронных устройств и электромобилей. Интенсивными темпами растет его использование в электрических инструментах, электрических транспортных средствах, бытовой электронике, мобильных устройствах и приложениях для сетевых хранилищ. Нами был сделан обзор по областям применения и сырьевым источникам, и мировым запасам лития [1]. В настоящей работе мы предприняли попытку рассмотреть основные и перспективные методы извлечения лития из различных сырьевых источников. Также попытались проанализировать основные методы получения металлического лития и его химических соединений, наиболее потребляемых современной техникой.

С конца XIX века и до 1940 г. основными источниками получения соединений лития служили лепидолит и амблигонит (50% мировой добычи), циннвальдит (30%) и сподумен (20%). В последующие годы практическое использование находят пять минералов – сподумен, лепидолит, петалит, амблигонит, циннвальдит, особенно первые три. Доля этих минералов в мировой добыче литиевого сырья (%): сподумен – 60; лепидолит – 22; петалит – 13; амблигонит – 1,3; циннвальдит – 0,7. Остальные 3% составляют месторождения осадочного типа – рапа некоторых озер (~ 0,02% LiCl). Однако в последние годы все большее значение приобретают месторождения осадочного типа и подземные минерализованные воды. Таким образом, на смену традиционным рудным видам сырья приходят подземные рассолы, попутные нефтяные воды, литийсодержащие глины, так как более 70% разведанных запасов лития сосредоточено именно в этих источниках.

Настоящая работа посвящена извлечению лития из бедных природных источников таких как подземные рассолы и попутные нефтяные воды.

2. Оценка мировых запасов лития в подземных водах

На сегодняшний день литий является минеральным ресурсом, который характеризуется одними из самых быстрых темпов роста с точки зрения цены, потребления и объемов производства. В нашей работе [1] мы попытались оценить темпы потребления, рост объемов производства и рост разведанных объемов минеральных ресурсов лития. Рост потребления лития стимулировал рост геологической разведки его полезных ископаемых, что привело к резкому увеличению разведанных запасов.

В работе [1] было показано, что в 2010-2012 гг. Произошел резкий скачок в размерах мировых запасов лития. Этот скачок был обеспечен такими странами, как Чили, Аргентина и Китай. В то же время мировое производство лития также растет [1]. В нашей работе [2] мы отметили, что существующие запасы составляют всего 30% от объема лития в подземных рассолах и попутных нефтяных водах. Таким образом, можно приблизительно оценить предполагаемые, но не утвержденные запасы лития в этих источниках. Их стоимость составляет около 50 миллионов тонн.

Как известно, подземные рассолы и попутные нефтяные воды образуются из-за растворения солевых минеральных отложений соленых осадочных бассейнов в земной коре водой, поступающей во внутреннее пространство Земли с поверхности. Соответственно, соленые осадочные бассейны представляют собой осадочные породы, содержащие соль и в основном галогенные слои, чаще всего одно или несколько галогенных образований. Среди основных осадочных бассейнов мира около половины (более 110) содержат слои с галогенидными солями и являются источниками соляных рассолов [1]. Солончаки широко распространены по всей планете. Они установлены на всех континентах, морях, океанских окраинах, отсутствуют только в бездонных пространствах настоящих океанов, где они «имплантированы» только в своих около континентальных частях. Положение соляных бассейнов на карте мира показано в нашей работе [1]. На суше и в воде соли открываются на все глубины земной глубины, которые в настоящее

время доступны для бурения. Они также связаны с чрезвычайно высокими концентрациями и запасами бора, лития, иногда калия, рубидия и т. д. [3]. Эти отложения периодически формировались в историческом интервале от 600 млн. лет до н. э. и до наших дней.

При оценке потенциальной пригодности различных солевых залежей, как потенциальных литиевых ресурсов. Представляет интерес оценить связь содержания лития с содержанием других элементов в подземных рассолах. В связи с ростом потребности мирового рынка в соединениях лития, многие компании в мире начали бурить скважины и осуществлять отбор проб подземных рассолов. Некоторые из них публикуют данные анализа этих растворов. Например, компания Portofino Resources Inc. опубликовала данные по составу образцов подземных рассолов извлеченных из 34 скважин, насоложенных в 3 районах: 1 – Hombre Meurto West в Salar del Hombre Muerto, Аргентина; 2 – is located approximately 10 km from the Chile border, 27 km east of Wealth Minerals' Laguna Verde; 3 – the southern extension of the Rio Grande salar in Catamarca, Аргентина [44]. Ими было проведено определение содержания лития, калия и магния в исследованных образцах. Анализ имеющихся данных представлен на рисунке 1.

Полученные данные показывают, что содержание лития в подземных рассолах на прямую коррелирует с содержанием в них калия и магния. Однако коэффициент корреляции содержания лития и калия составляет $R^2=0.9443$, что указывает на почти идеальную их корреляцию. При этом корреляция содержания лития и магния, значительно хуже и составляет только $R^2=0.8812$. Этот эффект связан с тем, что литий и калий являются щелочными металлами и имеют весьма близкие, как химические свойства, так и геохимическое поведение, в отличие от магния, чьи свойства и поведение ближе к кальцию и другим щелочноземельным металлам, чем к щелочным металлам. Эти данные подтверждаются и на других месторождения подземных солей [4].

Повышенное содержание лития наблюдается прежде всего в хлоридно-натриевых, хлоридно-сульфатно-калиевых формациях. Объемы этих образований были определены достаточно точно [4]. Для оценки глобальных ресурсов лития мы используем данные о запасах хлористо-калиевых солей, поскольку литий имеет тенденцию накапливаться в таких отложениях. По данным [4], объем залежей хлоридно-калиевых

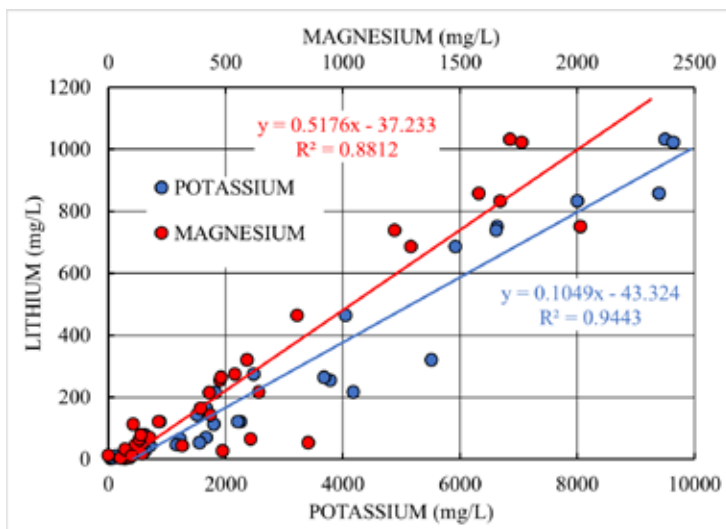


Рис. 1. Корреляция содержания лития в образцах подземных рассолов, добытых компанией Portofino Resources Inc., с содержанием калия и магния, как основных примесей в хлоридных рассолах

солей составляет около 77 млн. км³. Учитывая плотность этих солей, примерно равную 2,1 г/см³, получаем массу этих отложений, которая составляет около 1,6·10¹⁷ тонн. Поскольку содержание лития в таких породах обычно меньше общего содержания калия и натрия примерно в 5500 ÷ 11000 раз, а в породах преобладают хлориды. Можно оценить приблизительные запасы лития в этих породах, которые составляют около 7,4·10¹² тонн лития. Отсюда можно сделать вывод, что подземные воды должны содержать определенное количество лития. В подземных растворах, изучаемых в мире, содержание лития обычно колеблется от 1 до 200 г/м³, в зависимости от места добычи донного рассола. Слабыми в литиевых рассолах являются растворы, содержащие менее 100 г/м³. Такие рассолы есть везде, где находятся соляные отложения. Поскольку подземные воды с низким содержанием лития, по сути, неисчерпаемы и могут быть локально возобновляемыми в качестве источника лития.

На территории Украины располагаются четыре соляных бассейна. К ним относятся Предкарпатский, Припятьский, Днепровский, Сивашский соляные бассейны [2; 3]. Они имеют различные: возраст, геологию и состав солей. Однако, на уровне с другими соленосными бассейнами мира, они могут стать перспективными источниками лития и других редких элементов.

3. Перспективы развития производства лития в мире

На сегодняшний день мировой объем производства лития составляет 40'000 тонн в год. Тем не менее, прогнозируется рост производства лития, объем его добычи к 2020 году может составить 52'000 ÷ 65'000 тонн. Таким образом, увеличение объемов производства может составить 12'000 ÷ 25'000 тонн лития в год. Взяв за справочную цену карбоната лития за 13'400 \$ США за 1 тонну карбоната лития, мы получим возможное увеличение объемов рынка лития. Ожидается, что это увеличение составит 1'750'000 \$ США в год. Учитывая, что цены на карбонат лития в Китае более чем удвоились по сравнению с базовой ценой, тогда рост рынка лития может удвоиться. Учитывая повышение цены на карбонат лития, это увеличение может составить от 1,5 до 3,5 миллиардов \$ в год.

Это увеличение на рынке лития может быть достигнуто несколькими способами. Первый путь – это экстенсивный путь, связанный с увеличением мощностей существующих производственных мощностей действующих предприятий и ростом добычи лития из существующих источников. Однако этот путь ограничен существующими и потенциальными запасами лития. Их сокращение приведет к постепенному снижению темпов роста производства из-за истощения ресурсов. Этот эффект уже произошел на самом деле при добыче литиевых минералов, доля которых в существующих запасах имела тенденцию к снижению за последние 20 лет.

Прогнозируемое увеличение производства лития может быть обеспечено тремя способами:

1. Повышение эффективности извлечения лития из существующих источников сырья.
2. Привлечение бедных источников лития в качестве ресурсов, таких как подземные рассолы, попутные нефтяные воды и воды озера с низким содержанием лития.

3. Утилизация вышедших из строя литиевых батарей.

Говоря о повышении эффективности извлечения лития из существующих источников сырья, следует обратить внимание на следующий факт. Существующие схемы обработки рассолов озер с высоким содержанием лития основаны на галургическом превращении. Эта технология позволяет извлекать в среднем не более 75% лития, содержащегося в исходном растворе. Таким образом, 25% лития остается в хвостах переработки. Учитывая, что средний объем производства лития составляет около 40 тысяч тонн лития в год, объем таких потерь составляет около 10'000 тонн лития в год. Исходя из нашей базовой цены на карбонат лития, мы получим объем недополученного углерода лития в объеме до 1'500 млн. \$ США в год, в зависимости от возможной цены.

Мы проанализируем ситуацию с попутными нефтяными водами. Проблема исключения негативного влияния промежуточных слоев воды на процесс отстоя добываемой нефти касается всех нефтяных регионов мира. Средняя обводненность добываемой нефти, по данным нефтедобывающей промышленности России, составляет более 75% [5]. Поскольку объем добычи нефти в России является одним из крупнейших в мире, это количество можно распределить с определенной вероятностью на всю добываемую в мире нефть. Таким образом, согласно данным за 2016 год, мировая добыча нефти составляет 4'432,4 млн. тонн в год. Следовательно, объем попутной нефтяной воды, добываемой вместе с нефтью, составляет приблизительно 3300 миллионов м³/год. Обычно содержание лития в этих водах колеблется от 5 до 50 г/м³. Для расчетного расчета примем значение содержания лития 10 г/м³. Следовательно, можно определить приблизительный потенциальный объем лития, который может быть извлечен из попутных нефтяных вод. Этот объем составляет примерно 33'000 тонн лития в год. Таким образом, можно получить около 176'000 тонн карбоната лития. Эта величина эквивалентна объему рынка карбоната лития от 2,4 до 5,3 млрд. \$ США в год, в зависимости от цены на карбонат лития.

Проблему утилизации литиевых батарей следует рассматривать как много-обещающую задачу, которая осложняется организационной проблемой сбора использованных батарей. Исторически, утилизация

лития была незначительной, но она неуклонно росла из-за увеличения потребления литиевых батарей. Одна из американских компаний с 1992 года перерабатывает литий-металлические и литий-ионные аккумуляторы на своем предприятии в Британской Колумбии, Канада. В 2009 году министерство энергетики США выделило компании грант в размере 9,5 млн. \$ на строительство первого производства по переработке отработанных литий-ионных аккумуляторов. Строительство было завершено в 2015 году.

Можно оценить потенциальный объем вторичного рынка лития с их использованными батареями. Как мы отмечали ранее, 35% объема производимого лития идет на производство литиевых батарей. Поскольку объем производства лития составляет около 40'000 тонн в год, количество лития, потребляемого для изготовления батарей, составляет около 14'000 тонн в год. Можно предположить, что весь этот объем лития собирается обновить существующий парк батарей. Это предположение не очень далеко от истины, так как маленькие батареи служат от одного до двух месяцев, а срок службы больших батарей не превышает 3 лет. Поэтому полученная оценка дает верхнюю границу для оценки объема рынка лития для батарей. Следовательно, у нас есть объем рынка от 1,0 до 2,2 миллиарда \$ в год, в зависимости от цены на карбонат лития.

4. Извлечение лития с использованием высокоселективных неорганических сорбентов

Перспективные материалы для извлечения лития и других редких и дисперсных элементов из природных растворов являются высокоселективными неорганическими ионообменными материалами [6].

В различных литературных источниках неорганические ионообменники также называют неорганическими сорбентами. Обычно, в отличие от своих органических аналогов, неорганические ионообменники имеют жесткую структуру и не претерпевают заметных изменений в процессе ионного обмена. Жесткая структура приводит к определенной и необычной селективности. Селективность неорганических ионообменников может рассматриваться с точки зрения эффекта ионного сита, стерических факторов, предпочтительного размера ионов, эффекта энтропии и эффекта ионной памяти. Эти материалы по срав-

нению с обычными органическими ионообменниками характеризуются более высокой селективностью, радиационной и термической и химической стабильностью [7; 8].

Среди известных в настоящее время неорганических сорбентов большое место занимают труднорастворимые кислородные соединения различных элементов с низкой растворимостью. Среди них класс гидратированных оксидов поливалентных металлов представляет большой теоретический интерес и практическое значение. Многие работы, выполненные в России и других странах, посвященные изучению сорбционных свойств гидратированных оксидов, выявили их хорошие ионообменные свойства, и что особенно важно, – эти работы впервые показали, что под воздействием различных Факторы структуры и свойств гидратированных оксидов могут быть широко изменены. Другими словами, они обладают таким разнообразием структурных типов, что позволяют их модифицировать в широком диапазоне, создавая при этом ионообменные материалы, очень селективные к определенным типам ионов. Ионный обмен на гидратированных оксидах протекает с участием функциональных групп ОН, имеющих достаточно разные кислотно-основные свойства. Это позволяет рассматривать их как универсальную основу синтеза ионообменных материалов, обладающих определенным набором свойств.

Ион лития характеризуется небольшими размерами ($r_i = 68 \text{ pm}$) и высокой энергией гидратации ($\Delta G_{\text{Hidr}} = -507 \text{ kJ / mol}$). Соответственно, ионообменник, селективный к литию, должен иметь плотную структуру, имеющую микропустоты, доступные для ионов лития Li^+ . Локальное распределение избыточного заряда полианионного каркаса должно быть благоприятным для однозарядных обменных катионов. Энергии сольватации ионов Li^+ в твердой фазе должно быть достаточно, чтобы компенсировать затраты энергии на дегидратацию ионов Li^+ при их входе в фазу ионообменника. В наших работах мы рассмотрели несколько способов синтеза неорганических ионообменников на основе оксигидратов металлов, обеспечивающих выполнение этих условий [10–13].

В качестве основы для синтеза ионообменников оксигидраты могут быть выбраны для металлов Nb(V), Mn(IV), Ti(IV), Sn(IV), Zr(IV). Металлы располагаются в последовательности уменьшения значе-

ний отношения z/r (где z – заряд иона, а r – радиус иона). Исходя из вышеизложенного, соответствующее снижение их кислотных свойств наблюдалось в следующей последовательности: Nb>Mn>Ti>Sn>Zr. Таким образом, гидратированные оксиды ниобия, марганца и титана являются наиболее подходящей основой для синтеза катионитов, селективных к литию. Проведенные экспериментальные исследования показали решающую роль структуры твердой фазы в достижении заданных ионообменных семейств. Также была показана возможность синтеза ионообменных материалов на основе гидратированных оксидов марганца (IV), титана (IV) и ниобия (V) [9–13].

Работа по изменению свойств ионообменников на основе гидратированных оксидов металлов была направлена на обеспечение их селективности, химической и механической стабильности и других свойств. В связи с этим В.В. Вольхин и другие ученые кафедры общей и неорганической химии Пермского политехнического института разработали метод термической модификации ионообменных материалов [9–13]. Применение этого метода к гидратированным оксидам ниобия (V), циркония (IV), титана (IV) и марганца (IV) позволило получить высокие результаты. Таким образом, были синтезированы катиониты, селективные к Li^+ [9–14] и Sr^{2+} [15].

П.Г. Кудрявцев и его коллеги разработали и опробовали в промышленности методы изготовления широкого спектра неорганических ионообменных материалов, в том числе литий селективных материалов [16–40]. Было организовано опытное производство этих сорбентов и проведены испытания на реальных природных объектах. В частности, селективные сорбенты для лития были испытаны в подземных йодо-бромных водах в Пермской области и на попутных нефтяных водах различных месторождений на территории Российской Федерации.

В качестве примера можно сослаться на результаты испытаний сорбентов, селективных по литию, исследование было проведено для проверки возможности извлечения лития из попутных нефтяных вод Дагестана (в районе Южно-Сухокумска). Смесь попутных минерализованных вод имела следующий состав (г/л): NaCl – 75,5; KCl – 15,8; CaCl_2 – 20,3; MgCl_2 – 2,20; SrCl_2 – 1,22; LiCl – 0,52. Этот раствор также содержал определенное количество рубидия и цезия. Их добыча также была включена в общий план работы. Планировалось провести ком-

плексную переработку этого сырья. Исследования были прекращены в начале 90-х годов.

Как уже отмечалось, существующие промышленные схемы комплексной переработки рассолов, включая получение соединений лития, ориентированы на богатые источники (содержание лития в которых составляет 300-500 мг/л) и основаны главным образом на испарении с последующей кристаллизацией различных соединений. Для бедных редкими элементами рассолов наиболее перспективными являются сорбционные методы [7; 8; 14]. Эффективное выделение лития из растворов в форме карбоната возможно при его содержании в растворе не менее 20-25 г/л, что для рассолов с содержанием лития 40 мг/л соответствует 500-кратной степени концентрации. В дополнение к заданной степени концентрации разработанные ионообменные процессы обеспечивают желаемую производительность.

Проблема извлечения лития из соляных рассолов в значительной степени связана с молярным соотношением ионов Na^+ и Li^+ в них, то есть со значением Na/Li . Натрий является одним из элементов, наиболее близких к литию по химическим свойствам и, кроме того, как правило, имеет наибольшее содержание в природных водах. В некоторых классах хлоридных рассолов соотношение Na/Li может достигать $9,5 \cdot 10^4$. В таких условиях обычные способы, основанные на осаждении труднорастворимых соединений лития, например фосфатов, неэффективны. Перспективны только сорбенты с высокой степенью селективности к ионам Li^+ .

Качественное описание явлений селективности. При изучении ионного обмена было установлено, что, хотя обмен ионов происходит обычно в стехиометрических количествах, обменивающиеся ионы, как правило, удерживаются ионообменником неодинаково прочно. Так, если ионообменник контактирует с жидкой фазой и если после установления равновесия раствор содержит два сорта способных к обмену ионов в эквивалентных количествах, то количества этих ионов в фазе ионообменника, выраженные в эквивалентах или молях, не будут равны друг другу: ионообменник как бы «оказывает предпочтение» ионам определенного сорта. Это явление носит название селективности или избирательности.

Рассмотрим равновесие ионообменника с двумя сортами однозарядных противоионов (называемых так потому, что их заряд противо-

положен по знаку заряду фиксированных ионных групп ионообменника). Эти противоионы (обозначим их А и В) присутствуют так в ионообменнике, так и в растворе. Мы можем записать



черточка показывает, что ион находится в фазе ионообменника. Тогда коэффициент селективности, или коэффициент относительного сродства, определяется выражением

$$K_{AB} = \frac{\bar{X}_B}{\bar{X}_A} \frac{X_A}{X_B} = \frac{\bar{X}_B}{X_B} \frac{X_A}{\bar{X}_A} = \frac{K_d^B}{K_d^A} = \frac{\varepsilon_B c_A}{c_B \varepsilon_A} \quad (1)$$

где \bar{X}_A и \bar{X}_B – эквивалентные доли противоионов А и В в фазе ионообменника, а X_A и X_B – эквивалентные доли тех же ионов в растворе. Очевидно, что $\bar{X}_A + \bar{X}_B = 1$ и $X_A + X_B = 1$. Параметры K_d^A и K_d^B называются коэффициентами распределения соответствующего иона между жидкой фазой раствора и твердой фазой ионообменника. Если от безразмерных эквивалентных долей перейти к размерным величинам, то можно ввести следующие обозначения: ε_A и ε_B – равновесные значения емкостей ионообменника к ионам А и В, выраженные в единицах [моль/кг]. c_A и c_B – соответственно концентрации соответствующих ионов в растворе, выраженные в молярных единицах. Величина K_{AB} определяемая уравнением (1), выражает в количественной форме относительный ионный состав двух фаз – ионообменника и раствора. Любое значение K_{AB} отличное от единицы, есть мера относительного различия в сродстве этих двух фаз к обоим конкурирующим ионам. «Предпочтение» к одним ионам по сравнению с другими в данной фазе связано с относительным влиянием двух компонентов на термодинамические свойства этой фазы. Таким образом коэффициент селективности является основной количественной мерой избирательности данного ионообменника к определенным ионам на фоне других ионов.

Проведенные исследования позволили разработать методы синтеза нескольких типов неорганических сорбентов, обладающих высокой селективностью по отношению к редким щелочным элементам [41]. Сорбенты ИСМА-1 [42] на основе оксидов марганца и алюминия подходят для извлечения лития, а сорбенты ФС-2, ФС-10 [43] на основе ферроцианидов меди – для извлечения рубидия и цезия.

Ионообменные процессы играют важную роль в химической технологии, гидрометаллургии и промышленной экологии [45; 46]. В последнее время все большее применение в ионообменных технологиях находят неорганические иониты. В отличие от органических ионообменных смол неорганические иониты обладают повышенной радиационной и химической стойкостью, высокой селективностью, низкой стоимостью. Возможность эффективного использования в технологии любых ионообменников не только их равновесными характеристиками емкости и селективности, но и их сорбционно-кинетическими свойствами. Органические ионообменники имеют лучшие кинетические свойства, чем неорганические, и пока шире представлены в современной технологии. Основной причиной недостаточно высоких кинетических свойств неорганических ионитов нередко оказывается медленная диффузия ионов в кристаллитах [47; 48]. В то же время именно особенностями обмена ионов внутри кристаллитов во многом объясняется высокая селективность неорганических ионитов. Однако, к настоящему времени, положение улучшается. Созданы неорганические сорбенты [13; 14] с малым размером кристаллических блоков, что позволило поднять их эксплуатационные свойства до требуемого уровня.

Сорбент ИСМА-1 представляет собой слабокислотный катионит, который обеспечивает легкую сорбцию лития из бедных рассолов. Десорбция поглощенного лития достигается путем промывания насыщенного сорбента разбавленным раствором сильной кислоты, при этом большая часть лития выделяется в нейтральной фракции элюата. Основой сорбентов является диоксид марганца. Вследствие термической рекристаллизации диоксид марганца приобретает структуру, в которой положения обменных катионов строго соответствуют ионам Li^+ , а доступ ионов Na^+ внутрь кристаллических зерен ограничен эффектом «ионного сита». В процессе сорбции и десорбции происходит только обмен $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Li}^+$. Основные характеристики сорбента ИСМ-1, следующие: коэффициенты разделения для пары ионов $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$ достигают $(1 \div 5) \cdot 10^4$, обменная емкость составляет $4 \div 5$ моль $\text{Li}^+/\text{кг}$ (всего) и $1,0 \div 2,0$ моль $\text{Li}^+/\text{кг}$.

Этот материал является высокоселективным сорбентом по отношению к ионам лития. Его сорбционные свойства по отношению к

ионам лития позволяют эффективно извлекать их из растворов с высокой минерализацией, в том числе из подземных рассолов и попутных нефтяных вод. Специфическая селективность данного катионита к ионам лития во многом определяется особенностями их кристаллической структуры, а обменная емкость – содержанием и кислотностью ОН-групп.

Для исследования влияния стадии диффузии ионов в поровом пространстве была исследована зависимость скорости сорбции от размера гранул [51]. Эксперименты проводились с фракциями катионита, полученными рассевом. Экспериментально полученные кривые для случая сорбции лития из раствора с концентрацией по литию 0.001 М при рН 9.5 и 25°C приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, с уменьшением размера гранул скорость процесса ионного обмена существенно возрастает. Следовательно, кинетика обмена ионов лития на катионите с высокой избирательностью к ионам лития описывается уравнением:

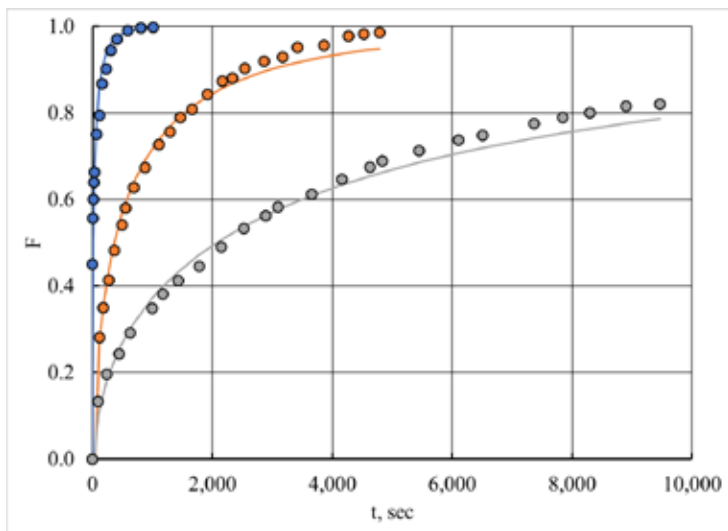


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции лития катионитом в зависимости от размеров гранул.

Размер гранул: 1 – меньше 0.088 мм; 2 – 0.088-0.25 мм; 3 – 0.25-0.5 мм

$$\frac{\partial \varphi(u)}{\partial T} = \frac{1}{R^\mu} \frac{\partial}{\partial R} \left(\delta(u) R^\mu \frac{\partial u}{\partial R} \right)$$

Где: $\varphi(u)$ – безразмерная изотерма; u – безразмерная концентрация ионов в транспортных порах; гранулы; R – безразмерная координата (радиус) внутри гранулы; $\delta(u)$ – безразмерный коэффициент взаимодиффузии; T – безразмерное время; μ – индекс формы гранулы;

Начальные и граничные условия имеют следующий вид:

$$u(R, T)|_{T=0} = 0$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial R} \right|_{R=0} = 0$$

$$u(R, T)|_{R=1} = 1$$

Аппроксимация экспериментальных данных (на рис. 2 показана сплошными линиями) подтверждает, что в данных условиях процесс действительно контролируется внутренней диффузией. При этом индекс формы гранулы равен $\mu=0.5$. Эффективные коэффициенты диффузии, полученные для каждой из фракций, близки между собой и лежат в пределах погрешности эксперимента.

Модифицированный сорбент ИСМА-1 был испытан в процессе извлечения лития из подземного раствора йодобромного производства (Пермь, Россия) следующего состава: (г/л): $NaCl$ – 189; $CaCl_2$ – 56.05; $MgCl_2$ – 14.9; KCl – 2.47; $NaBr$ – 1.12; $SrCl_2$ – 0.42; $Na_2B_4O_7$ – 0.12; KI – 0.02; Li^+ – $11 \cdot 10^{-3}$, pH – 8.2. Сорбция проводилась до утечки ионов Li^+ в фильтрат и достигала значения 0,9 мг/л. Результаты испытаний: сорбционная емкость составила 17 г Li^+ /кг, извлечение лития составило 91,5%. В этом тесте использовалась стандартная трех колонная схема процесса извлечения лития из гидроминерального сырья (рис. 3).

Первая ионообменная колонка получила рассол для извлечения лития. Процесс сорбции проводился до появления лития в результате утечки через колонку. После этого для удаления остаточного рашипила из колонки колонку переключали на промывку водой. Для десорбции поглощенного лития промывную колонку затем переключали на обработку раствором азотной кислоты. Полученный элюат лития направляли на дальнейшую переработку. После десорбции лития колонку

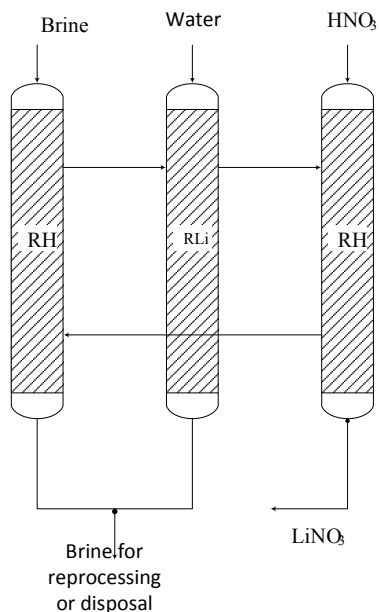
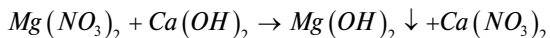


Рис. 3. Трех колонная технологическая схема извлечения лития из гидроминерального сырья: RH – катионит в водородной форме, исходное состояние и состояние после десорбции лития; RLi – катионит в литиевой форме после абсорбции лития из рассола

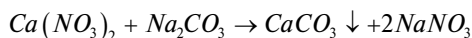
снова переключали на откачку рассола для извлечения лития. Таким образом, процесс повторялся циклически.

Переработка элюата лития, содержащего литий в количестве до 4 г/л, включает следующие этапы:

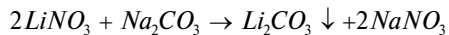
Осаждение гидроксида магния



Осаждение карбоната кальция:



Затем полученный раствор концентрируют выпариванием до 10 г/л в Li^+ , а литий осаждают в виде карбоната:



Полученный маточный раствор нейтрализуют и упаривают для последующей кристаллизации нитрата натрия. После кристаллизации нитрата натрия маточный раствор возвращают в процесс осаждения карбоната лития.

Моделирование процессов в проточных ионообменных колонках является весьма сложной задачей. Даже для простых случаев численное решение задач динамики не всегда возможно, тем более это практически невозможно сделать аналитически. В данном случае задача осложняется специфической формой изотермы сорбции, которая осложняет моделирование даже в стационарных условиях, как это было показано выше. Другое упрощение, применяемое во всех неравновесных теориях, заключается в идеализации гидродинамических отношений в слое ионообменника, а также допущение сферической формы зерен ионообменника и их одинаковую величину. Другие трудности возникают из-за наличие температурных градиентов, влияющих на тепловой эффект ионного обмена и нарушающих локальные ионообменные равновесия.

Для таких идеальных случаев можно записать дифференциально уравнение материального баланса. Это уравнение примет следующий вид [52; 53]:

$$v \frac{\partial C_B}{\partial z} + (1 - \beta) \frac{\partial \bar{X}_B}{\partial x} + \frac{\partial C_B}{\partial t}$$

где \bar{X}_B – количество ионов В в ионообменнике на единицу объема ионообменника; v – линейная скорость потока раствора в единицах объема на единицу сечения колонки за единицу времени; β – Объем раствора на единицу объема катионита в колонке. Решение этого уравнения в любом случае будет давать только приближенные решения, поэтому на практике чаще всего прибегают к проведению реальных испытаний на конкретных ионообменных колонках с анализом состава входящего и исходящего потока. На основе этих испытаний подбирают подходящие скорости потоков, и соотношения между линейными размерами ионообменных колонок. Такие испытания нами проводились на пилотных установках с различными типами ионообменных колонок и на различных типах природных растворов.

В заключение приведем некоторые данные, основанные на результатах лабораторных исследований и полевых испытаний, о приме-

нении описанной методики к обработке рассолов, взятых с Южно-Сухокумского месторождения. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

**Нормы расхода сырья и выхода готовых продуктов
в пересчете на 1000 м³ гидроминерального сырья**

Расход сырья, кг		Выход продукта, кг	
HNO ₃	577	LiCO ₃	137
K ₂ CO ₃	520	RbNO ₃	3,3
NaNO ₂	19	CsNO ₃	0,9
CH ₃ COOH	6	Mg(OH) ₂	53
CaO	52	CaCO ₃	155
KOH	48	KNO ₃	684

В целом анализ предлагаемых процессов извлечения лития, рубидия и цезия из гидроминерального сырья показывает, что использование этих процессов обеспечивает получение соединений целевых и сопутствующих элементов в виде товарных продуктов, отвечающих требованиям существующие технические условия.

Авторы принимали активное участие в разработке методов получения этих и других подобных сорбентов, а также в тестировании их свойств на реальных промышленных и природных растворах [7–13].

4. Заключение

Анализ мировых ресурсов лития и тенденций в производстве и потреблении лития показал, что ресурсы лития и технологии производства лития, используемые в настоящее время, имеют значительные ограничения. Учитывая существующие темпы производства и потребления лития, богатые ресурсы лития могут быть истощены достаточно быстро, что, в свою очередь, может привести к резкому росту цен на литий и, следовательно, к снижению рентабельности его использования в литиевых батареях.

В то же время данные об общем содержании лития в некоторых породах указывают на весьма оптимистические перспективы для развития его минеральных ресурсов. Примером таких ресурсов лития

являются подземные рассолы и попутные нефтяные воды. Однако эти ресурсы довольно скудны, и для извлечения лития из таких источников требуются современные высокотехнологичные методы. Предлагаемый нами метод представляет собой технологию извлечения лития с использованием неорганических композиционных высокоселективных к литию сорбентов. Такие сорбенты были разработаны нами ранее [6]. Эти сорбенты могут быть использованы как для предварительной экстракции лития на существующих заводах, так и для создания новых производств по добыче лития из бедных природных растворов, таких как подземные рассолы и связанные с ними попутные воды нефтяных месторождений. Проведенные промышленные испытания показали принципиальную возможность создания производств по добыче лития и изготoвлению карбоната лития, к основному продукту, потребляемому промышленностью. Эти процессы могут быть реализованы на солевых месторождениях Украины и Восточной Европы.

Список литературы:

1. Kudryavtsev P. Kudryavtsev N. (2017). Analysis of the world market of lithium. Resources, mining and development prospects. *Journal "Scientific Israel-Technological Advantages"*, vol. 19, № 4, pp. 3–11. ISSN: 1565-1534
2. Kudryavtsev P.G. (2016). Lithium in Nature, Application, Methods of Extraction (Review). *Journal "Scientific Israel-Technological Advantages"*, vol. 18, No. 3, pp. 63–83. ISSN: 1565-1532
3. Беленицкая Г.А. (2013). Тектонические аспекты пространственно-временного распределения соляных бассейнов мира. *Электронное научное издание Альманах Пространство и время. Спецвыпуск СИСТЕМА ПЛАНЕТА ЗЕМЛЯ*, вып. 4, выпуск. 1, с. 1–31.
4. Беленицкая Г.А. (2000). Солончаки осадочных бассейнов. Литолого-фациальный, геодинамический и минералогический анализ. *Осадочные бассейны России*. Выпуск 4. СПб. : Издательство ВСЕГЕИ, 72 с.
5. Зарипов А.Г. (1999). Комплексная подготовка добычи нефтегазодобывающих скважин, т. 1. Москва : Издательство МГУ.
6. Kudryavtsev P. (2014). Alkoxides of chemical elements – Promising class of chemical compounds, which are raw materials for HI-TECH industries. *Journal "Scientific Israel – Technological Advantages"*, vol. 16, no.2, pp.147–170.
7. Зильберман М.В., Калинин Н.Ф., Ченцова Т.В., Елизарова И.А., Антипов М.А., Муравьев Е.Н. (1989). Сорбционная технология переработки природных рассолов на соединения лития, рубидия и цезия. *Химия и технология неорганических сорбентов*. Межвузовский сборник научных трудов. Пермь : изд. ППИ, с. 5–9.
8. Вольхин В.В., Леонтьева Г.В., Чиркова Л.Г. (1980). Некоторые принципы получения неорганических ионообменников, селективных к ионам лития,

Неорганические ионообменные материалы. Выпуск 2. Межвузовский сборник, под ред. Академика Б.П. Никольского. Ленинград : издательство ЛГУ, с. 3–9.

9. Онорин С.А., Вольхин В.В. (1972). Способ получения неорганических ионообменников, *А.С. СССР № 455560*.

10. Вольхин В.В., Леонтьева Г.В., Черанева Л.Г., Бахирева О.И. (1991). Метод десорбции лития из неорганического ионообменника. *Патент РФ № 1811679*.

11. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. (1983). Способ получения неорганического сорбента для извлечения лития из растворов, *А.С. СССР № 1160627*.

12. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В., Якимов В.А. (1985). Способ получения неорганического сорбента селективного к литию, *А.С. СССР № 1256274*.

13. Онорин С.А., Вольхин В.В. (1972). Композиция для неорганического ионообменника, *А.С. СССР № 451456*.

14. Сенявин М.М., Крачак А.Н., Никашина В.А. (1989). Исследование сорбции лития из высокоминерализованных растворов на различных типах неорганических ионообменников. *Химия и технология неорганических сорбентов*. Межвузовский сборник научных трудов. Пермь : изд. ППИ, с. 10–26.

15. Bengtsson G.B., Bortun A.I., Strelko V.V. (1996). Strontium Binding Properties of Inorganic Adsorbents, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, vol. 204, No. 1, p. 75–82.

16. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. (1977). Неорганический ионообменник ИСН-1, селективный к ионам лития. *Изв. ВУЗ. Цветная металлургия*. № 3, с. 50–53.

17. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А. (1977) Сорбция ионов щелочных металлов гидратированным пятиокисью ниобия, *Неорганические ионообменники (синтез, структура, свойства)*. Межвузовский сборник научных трудов. № 212, с. 105–108.

18. Вольхин В.В., Леонтьева Г.В., Онорин С.А., Ходяшев Н.Б., Кудрявцев П.Г., Швецова Т.И. (1980). Ионно-ситовые катиониты для селективной сорбции лития. *Химия и технология неорганических сорбентов*. Пермь, Россия, с. 67–71.

19. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. (1985). Способ приготовления неорганического анионита, *А.С. СССР № 1274763*.

20. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. (1983). Выбор легирующих ионов и оценка их влияния на катионообменные свойства оксигидратных сорбентов. *Химия твердого тела*. Свердловск, с. 67–75.

21. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. (1983). Способ получения неорганического сорбента для извлечения лития из растворов, *А.С. СССР № 1160627*.

22. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. (1984). Способ получения литий селективного неорганического сорбента, *А.С. СССР № 1203739*.

23. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. (1983). Способ получения неорганического анионита, *А.С. СССР № 1125043*.

24. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. (1985). Способ получения неорганического сорбента селективного к литию, *А.С. СССР № 1256274*.

25. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. (1984). Способ приготовления неорганического анионита, *А.С. СССР* № 1189497.
26. Кудрявцев П.Г. (1987). Равновесие ионного обмена на оксигидратных сорбентах, осложненное дисперсией обменных центров относительно постоянного обмена. *Журнал физической химии*, т. 61, № 3, с. 848–851.
27. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А. (1987). Способ приготовления неорганического анионита ААТ-1, *А.С. СССР* № 1435280.
28. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. (1987). Способ приготовления неорганического анионита, *А.С. СССР* № 1435281.
29. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. (1989). Синтез и свойства селективных катионитов лития на основе гидратированного пятиокиси ниобия с легирующими добавками. *Химия и технология неорганических сорбентов*. Межвузовский сборник научных трудов, ППИ. Пермь, с. 140–149.
30. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. (1990). Влияние термообработки на ионообменные свойства и структуру материалов, содержащих гидрат глинозема. *Известия ВУЗ. Цветная металлургия*, вып. 3, с. 26–31.
31. Кудрявцев П.Г., Вольхин В.В. (1991). Золь-гель процессы и некоторые его технологические применения. Золь-гель процессы для получения неорганических материалов. Пермь, с. 3–5.
32. Кудрявцев П.Г., Онорин С.А., Вольхин В.В. (1991). Структурирование и ионообменные свойства смешанных оксидов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$. *Известия АН СССР, Сер. Неорганические материалы*, т. 27, № 7, с. 1479–1482.
33. Вольхин В.В., Леонтьева Г.В., Онорин С.А. (1973). Синтез, структура, свойства ионообменного катионита ИСМ-1. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*, вып. 9, № 6, с. 1041–1046.
34. Зильберман М.В., Вольхин В.В. (1971). Структура смешанного ферроцианида меди и соответствующих ей продуктов молекулярной сорбции. *Ж. Структурной химии*, т. 12, с. 649–652.
35. Леонтьева Г.В., Чиркова Л.Г., Вольхин В.В. (1980). Термическая модификация диоксида марганца как сорбента для ионов щелочноземельных металлов. *Журнал прикладной химии*, т. 6, с. 1229–1233.
36. Вольхин В.В., Онорин С.А. (1976). Сорбционные свойства гидратированного диоксида титана и продуктов его дегидратации. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, вып. 12, № 8, с. 1415–1418.
37. Калужный А.В., Вольхин В.В., Зильберман М.В., Колесова С.А. (1977). Окислительно-восстановительный потенциал смешанных ферроцианидов кадмия и калия. *Журнал прикладной химии*, вып. 50, № 1, с. 201–203.
38. Калужный А.В., Вольхин В.В., Милотин В.В. (1980). Ферроцианидные электрон-ионообменники для сорбции рублидия и цезия. *Цветная металлургия: Известия ВУЗов*. № 1 С. 57.
39. Калинин Н.Ф., Вольхин В.В., Зильберман М.В. (1979). Обменная и необменная сорбция плохо растворимыми неорганическими соединениями, *Журнал прикладной химии*, № 3, с. 524–528.

40. Онорин С.А., Вольхин В.В., Зильберман М.Б., Ходяшев Н.Б. (1978). Синтез катионитов ИСМ-1А и ИСТ-1А с повышенной обменной емкостью. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, вып. 14, № 1, с. 150–153.
41. Вольхин В.В. (1980) Селективные неорганические сорбенты и их применение. Межвузовский. *Химия и технология неорганических сорбентов*. Пермь, с. 3–19.
42. Леонтьева Г.В., Вольхин В.В., Чиркова Л.Г., Миронова Е.А. (1980). Неорганический ионообменник на основе смеси оксидов марганца и алюминия и способ его получения. *А.С. СССР № 735296*.
43. Козлова Г.А., Вольхин В.В., Зильберман М.В. (1981). Способ приготовления композиционных ферроцианидных сорбентов. *А.С. СССР № 919205*.
44. <https://portofinoresources.com/projects/catamarca-argentina-lithium-1-1/>
45. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. (1970). Равновесие и кинетика ионного обмена. Л. : Химия, 336 с.
46. Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского и П.Г. Романкова. (1982). Л. : Химия, 416 с.
47. Chitrakar R., Kanoh H., Miyai Y., Ooi K. (2000). Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent ($H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$) derived from $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$. *Ind. Eng. Chem. Res.*, V. 40. № 9. P. 2054.
48. Keay J., Wild A. (1961). The kinetics of cation exchange in vermiculite, *Soil Science*. V. 92, p. 54.
49. Vol'khin, V.V., Pogodina, O.A. & Leont'eva, G.V. (2002). Nonstoichiometric Compounds Based on Manganese (III, IV) Oxides with the Birnessite Structure. *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 72, No 2, pp. 173–177. <https://doi.org/10.1023/A:1015453013910>
50. Yang X., Kanoh H., Tang W., Ooi K. (2000). Synthesis of $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ spinels with different morphologies and their ion adsorptivities after delithiation. *J. Mater. Chem*. V. 10. p. 1903.
51. Saenko, E.V., Kolyshkin, A.S. & Vol'khin, V.V. (2007). Dynamics of three-component exchange on a cationite with lithium manganese spinel structure. *Russ. J. Phys. Chem*. Vol. 81, No 2, pp. 255–258. <https://doi.org/10.1134/S0036024407020185>
52. Гельферих Ф. (1962). Иониты (основы ионного обмена). М. : Издательство иностранной литературы, 492 с.
53. Венецианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. (1983). Динамика сорбции из жидких сред. М. : Наука.

References:

1. Kudryavtsev P., Kudryavtsev N. (2017). Analysis of the world market of lithium. Resources, mining and development prospects. *Journal "Scientific Israel–Technological Advantages"*, vol. 19, № 4, pp. 3–11. ISSN: 1565-1534
2. Kudryavtsev P.G. (2016). Lithium in Nature, Application, Methods of Extraction (Review). *Journal "Scientific Israel–Technological Advantages"*, vol. 18, No. 3, pp. 63–83. ISSN: 1565-1532

3. Belenitskaya G.A. (2013). Tectonic aspects of the spatial and temporal distribution of saline basins of the world. *Electronic scientific publication Almanac Space and Time. Special issue SYSTEM PLANET EARTH*, vol. 4, Issue. 1, p. 1–31.
4. Belenitskaya G.A. (2000). Saline sedimentary basins. Lithological-facies, geodynamic and mineralogical analysis. *Sedimentary basins of Russia*. Issue 4. SPb.: Publishing house VSEGEI, 72 p.
5. Zaripov A.G. (1999). Complex preparation of production of oil and gas producing wells, Vol. 1, Publishing house of the Moscow State Mining University, Moscow.
6. Kudryavtsev P. (2014). Alkoxides of chemical elements – Promising class of chemical compounds, which are raw materials for HI-TECH industries. *Journal "Scientific Israel – Technological Advantages"*, vol. 16, no. 2, pp. 147–170.
7. Zilberman M.V., Kalinin N.F., Chentsova T.V., Elizarova I.A., Antipov M.A., Muraviev E.N. (1989). Sorption technology of processing natural brines into compounds of lithium, rubidium and cesium. *Chemistry and technology of inorganic sorbents. Interuniversity collection of scientific works*. Perm, ed. Perm PI, p. 5–9.
8. Volkhin V.V., Leontieva G.V., Chirkova L.G. (1980). Some principles of obtaining inorganic ion exchangers, selective to lithium ions, *Inorganic ion-exchange materials*, Issue 2, Intercollegiate collection, Edited by Academician B.P. Nikolsky, Leningrad State University Press, Leningrad, p. 3–9.
9. Onorin S.A., Volkhin V.V. (1972). Method of obtaining inorganic ion exchangers, *Patent USSR № 455560*.
10. Volkhin V.V., Leontieva G.V., Cheraneva L.G., Bakhireva O.I. (1991). The method of desorption of lithium from an inorganic ion exchanger. *Patent RF № 1811679*.
11. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A., Volkhin V.V. (1983). A method for obtaining an inorganic sorbent for extracting lithium from solutions, *A.S. USSR № 1160627*.
12. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A., Volkhin V.V., Yakimov V.A. (1985). Method for obtaining inorganic sorbent selective to lithium, *Patent USSR № 1256274*
13. Onorin S.A., Volkhin V.V. (1972). Composition for inorganic ion exchanger, *A.S. USSR № 451456*.
14. Senyavin M.M., Krachak A.N., Nikashina V.A. (1989). Investigation of lithium sorption from highly mineralized solutions on various types of inorganic ion exchangers. *Chemistry and technology of inorganic sorbents*, Interuniversity collection of scientific papers, Perm, izd. Perm PI, p. 10–26.
15. Bengtsson G.B., Bortun A.I., Strelko V.V. (1996). Strontium Binding Properties of Inorganic Adsorbents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, vol. 204, No. 1, p. 75–82.
16. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A., Volkhin V.V. (1977). Inorganic ion exchanger ISN-1, selective to lithium ions. *Izv. University. Non-ferrous metallurgy*, No. 3, p. 50–53.
17. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A. (1977). Sorption of alkali metal ions by hydrated niobium pentoxide, *Inorganic ion exchangers (synthesis, structure, properties)*. Interuniversity collection of scientific works. No. 212, p. 105–108.
18. Volkhin V.V., Leonteva G.V., Onorin S.A., Khodyashev N.B., Kudryavtsev P.G., Shvetsova T.I. (1980). Ionic-sieve cation exchangers for selective sorption of lithium. *Chemistry and technology of inorganic sorbents*. Perm, p. 67–71.

19. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A., Volkhin V.V. (1985). Method for the preparation of an inorganic anion exchanger. *Patent USSR* № 1274763.

20. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A., Volkhin V.V. (1983). Choice of alloying ions and estimation of their influence on cation-exchange properties of oxyhydrate sorbents. *Solid State Chemistry*. Sverdlovsk, p. 67–75.

21. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A., Volkhin V.V. (1983). A method for obtaining an inorganic sorbent for extracting lithium from solutions. *Patent USSR* № 1160627.

22. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A., Volkhin V.V. (1984). A method of obtaining a lithium selective inorganic sorbent. *Patent USSR* No. 1203739.

23. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A., Volkhin V.V. (1983). Method for the preparation of an inorganic anion exchanger. *Patent USSR* No. 1125043.

24. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A., Volkhin V.V. (1985). Method for obtaining inorganic sorbent selective to lithium. *Patent USSR* № 1256274.

25. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A., Volkhin V.V. (1984). Method for the preparation of an inorganic anion exchanger. *Patent USSR* № 1189497.

26. Kudryavtsev P.G. (1987). The equilibrium of ion exchange on oxyhydrate sorbents, complicated by the dispersion of exchange centers with respect to the exchange constant. *Journal of Physical Chemistry*, vol. 61, No. 3, p. 848–851.

27. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A. (1987). Method for the preparation of inorganic anion exchanger AAT-1. *Patent USSR* № 1435280.

28. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A., Volkhin V.V. (1987). Method for the preparation of an inorganic anion exchanger. *Patent USSR* № 1435281.

29. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A., Volkhin V.V. (1989). Synthesis and properties of selective lithium cation exchangers based on hydrated niobium pentoxide with alloying additives. *Chemistry and technology of inorganic sorbents*. Interuniversity collection of scientific papers, PPI, Perm, p. 140–149.

30. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A., Volkhin V.V. (1990). Influence of heat treatment on ion-exchange properties and structure of materials containing hydrated alumina. *Izvestiya VUZ. Non-ferrous metallurgy*, vol. 3, p. 26–31.

31. Kudryavtsev P.G., Volkhin V.V. (1991). Sol-gel processes and some of its technological applications. *Sol-gel processes for obtaining inorganic materials*. Perm, p. 3–5.

32. Kudryavtsev P.G., Onorin S.A., Volkhin V.V. (1991). Structurization and ion-exchange properties of mixed oxides in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ system, *Izvestiya AN USSR, Ser. Inorganic materials*, v. 27, No. 7, p. 1479–1482.

33. Volkhin V.V., Leonteva G.V., Onorin S.A. (1973). Synthesis, structure, properties of the ion-exchange cation exchanger ISM-1. *Izv. AN USSR. Inorganic materials*, vol. 9, No. 6, p. 1041–1046.

34. Zilberman M.V., Volkhin V.V. (1971). The structure of mixed ferrocyanide copper and its corresponding products of molecular sorption. *J. structural chemistry*, vol. 12, p. 649–652.

35. Leontieva G.V., Chirkova L.G., Volkhin V.V. (1980). Thermal modification of manganese dioxide as a sorbent for alkaline-earth metal ions. *Journal of Applied Chemistry*, no. 6, pp. 1229–1233.

36. Volkhin V.V., Onorin S.A. (1976). Sorption properties of hydrated titanium dioxide and its dehydration products. *Izv. AN USSR. Inorganic materials*, vol. 12, No. 8, p. 1415–1418.
37. Kalyuzhny A.V., Volkhin V.V., Zilberman M.V., Kolesova S.A. (1977). Redox potential of mixed ferrocyanide cadmium and potassium. *Journal of Applied Chemistry*, vol. 50, No. 1, p. 201–203.
38. Kalyuzhny A.B., Volkhin V.V., Milyutin V.V. (1980). Ferrocyanide electron-exchangers for the sorption of rubidium and cesium. *Non-ferrous metallurgy: Izvestiya VUZ*. № 1. P. 57.
39. Kalinin N.F., Volkhin V.V., Zilberman M.V. (1979). Exchange and non-exchange sorption by poorly soluble inorganic compounds. *Journal of Applied Chemistry*, No 3, p. 524–528.
40. Onorin S.A., Volkhin V.V., Zilberman M.B., Khodyashev N.B. (1978). Synthesis of cation exchangers ISM-1A and IST-1A with increased exchange capacity. *Izv. AN USSR. Inorgan. Materials*, vol. 14, No. 1, p. 150–153.
41. Volkhin V.V. (1980). Selective inorganic sorbents and their use. Interuniversity. Sat. "Chemistry and technology of inorganic sorbents", Perm, p. 3–19.
42. Leontieva G.V., Volkhin V.V., Chirkova L.G., Mironova E.A. (1980). Inorganic ion exchanger based on a mixture of manganese and aluminum oxides and the method of its production. *Patent USSR № 735296*.
43. Kozlova G.A., Volkhin V.V., Zilberman M.V. (1981). Method for the preparation of composite ferrocyanide sorbents. *Patent USSR № 919205*.
44. <https://portofinoresources.com/projects/catamarca-argentina-lithium-1-1/>
45. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. (1970). The equilibrium and kinetics of ion exchange. L.: Chemistry, 336 p.
46. Ionites in chemical technology / Ed. B.P. Nikolsky and P.G. Romankov. (1982). L.: Chemistry, 416 p.
47. Chitrakar R., Kanoh H., Miyai Y., Ooi K. (2000). Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent ($H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$) derived from $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40. № 9. P. 2054.
48. Keay J., Wild A. (1961). The kinetics of cation exchange in vermiculite. *Soil Science*. V. 92. P. 54.
49. Vol'khin, V.V., Pogodina, O.A. & Leont'eva, G.V. (2002). Nonstoichiometric Compounds Based on Manganese (III, IV) Oxides with the Birnessite Structure. *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 72, No 2, pp. 173–177. <https://doi.org/10.1023/A:1015453013910>
50. Yang X., Kanoh H., Tang W., Ooi K. (2000). Synthesis of $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ spinels with different morphologies and their ion adsorptivities after delithiation. *J. Mater. Chem*. V. 10. P. 1903.
51. Saenko, E.V., Kolyshkin, A.S. & Vol'khin, V.V. (2007). Dynamics of three-component exchange on a cationite with lithium manganese spinel structure. *Russ. J. Phys. Chem*. Vol. 81, No 2, pp. 255–258. <https://doi.org/10.1134/S0036024407020185>
52. Helfferich F.G. (1962). Ion Exchange. McGraw-Hill, New York, 624 p.
53. Venetsianov E.V., Rubinstein R.N. (1983). Dynamics of sorption from liquid media. M.: Nauka.