

**ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНАТА ЛИТИЯ ВЫСОКОГО КАЧЕСТВА
ИЗ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ****А.Ш. Рамазанов, Д.Р. Атаев, М.А. Каспарова**

Арсен Шамсудинович Рамазанов *

Кафедра аналитической и фармацевтической химии, Дагестанский государственный университет,
ул. М. Гаджиева, 43а, Махачкала, Российская Федерация, 367002

E-mail: a_ramazanov_mail.ru *

Давид Русланович Атаев

Лаборатория физико-химии термальных вод, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики
(филиал ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН»),
пр. И. Шамяля, 39а, Махачкала, Российская Федерация, 367030

E-mail: ataev.d@mail.ru

Миясат Арсеновна Каспарова

Прикаспийский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт (филиал ФГБНУ «Феде-
ральный аграрный научный центр Республики Дагестан»), ул. Дахадаева, 88, Махачкала, Российская Фе-
дерация, 367000

E-mail: ara430@mail.ru

Цель работы - разработка новой эффективной технологии получения карбоната лития высокого качества из литийсодержащих природных рассолов. Для разделения ионов лития и макроколичеств ионов натрия и кальция использовали свежееосажденный гидроксид алюминия. Установлено, что полнота извлечения лития из рассолов, очищенных от магния, зависит от дозировки сорбента, времени контакта фаз, минерализации, pH и температуры рассола. Для извлечения лития из рассолов с минерализацией менее 100 г/дм³ необходимо ввести гидроксид алюминия из расчета 4 моля на 1 моль лития в рассоле. Для рассолов с минерализацией свыше 200 г/дм³ расход сорбента, обеспечивающего извлечение лития более чем 96%, составляет 2,5 моля гидроксида алюминия. Десорбцию хлорида лития из литий-алюминиевого концентрата осуществляют обработкой в аппарате типа Соклет 4-5 навесок концентрата одним и тем же объемом дистиллированной воды. Полученный концентрированный раствор хлорида лития подвергают очистке от примесей кальция при контакте с насыщенным раствором карбоната лития. Из очищенного от примесей кальция нагретого водного раствора хлорида лития осаждают карбонат лития путем дозирования в него стехиометрического количества насыщенного раствора карбоната натрия. Осадок карбоната лития отделяют от маточного раствора, промывают тремя порциями насыщенного раствора карбоната лития при соотношении твердой фазы к жидкой по массе, равной один к пяти, в порядке снижения концентрации натрия в каждой порции промывной воды. В высушенном продукте содержание Li₂CO₃ составляет не ниже 99,6%.

Ключевые слова: природный рассол, свежееосажденный гидроксид алюминия, карбонат лития, технология лития

OBTAINING HIGH QUALITY LITHIUM CARBONATE FROM NATURAL LITHIUM-CONTAINING BRINES

A.Sh. Ramazanov, D.R. Ataev, M.A. Kasparova

Arsen Sh. Ramazanov*

Department of Analytical and Pharmaceutical Chemistry, Dagestan State University, M. Gadzhieva st., 43A, Makhachkala, 367002, Russia
E-mail: a_ramazanov_mail.ru*

David R. Ataev

Laboratory of Physical Chemistry of Thermal Waters, Institute of Geothermy and Renewable Energy (branch of the Federal State Budgetary Institution "United Institute of High Temperatures of the RAS), I. Shamil ave., 39A, Makhachkala, 367030, Russia
E-mail: ataev.d@mail.ru

Miyasat A. Kasparov

Caspian Zonal Research Veterinary Institute (branch of Federal Agrarian Research Center of the Republic of Dagestan), Dakhadaeva st., 88, Makhachkala, 367000, Russia
E-mail: ara430@mail.ru

The aim of this work is to develop a new effective technology for producing high-quality lithium carbonate from natural lithium-containing brines. Freshly deposited aluminum hydroxide was used to separate lithium from the trace amounts of sodium and calcium. It was found that the completeness of lithium extraction from brines purified from magnesium depends on the sorbent dosage, phase contact time, mineralization, pH, and brine temperature. To extract lithium from brines with a mineralization of less than 100 g/dm³, it is necessary to introduce 4 mol of aluminum hydroxide per 1 mol of lithium in the brine. For brines with a mineralization greater than 200 g/dm³, the consumption of the sorbent providing the extraction of lithium more than 96% is 2.5 mol of aluminum hydroxide. Desorption of lithium chloride from lithium-aluminum concentrate is carried out by processing 4-5 canopies of concentrate in a Soxhlet type apparatus with the same volume of distilled water. The resulting concentrated solution of lithium chloride is purified from calcium impurities in contact with a saturated solution of lithium carbonate. From a heated aqueous solution of lithium chloride purified from calcium impurities, lithium carbonate is precipitated by dosing a stoichiometric amount of a saturated solution of sodium carbonate into it. The precipitate of lithium carbonate is separated from the mother solution, washed with three portions of a saturated solution of lithium carbonate at a ratio of solid to liquid by weight equal to one to five, in order of decreasing the concentration of sodium in each portion of the wash water. The dried product contains at least 99.6% Li₂CO₃.

Key words: natural brine, freshly precipitated aluminum hydroxide, lithium carbonate, lithium technology

Для цитирования:

Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р., Каспарова М.А. Получение карбоната лития высокого качества из литийсодержащих природных рассолов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 52–58

For citation:

Ramazanov A.Sh., Ataev D.R., Kasparova M.A. Obtaining high quality lithium carbonate from natural lithium-containing brines. *Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 4. P. 52–58

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим уникальным свойствам, литий является одним из важнейших редких элементов в современной технике. Основными областями применения соединений лития являются

производство: литий-ионных батарей, специального стекла и керамики, катализаторов, консистентных смазок, сверхлегких сплавов, электролиз алюминия [1-3].

Наиболее востребованным соединением лития является литий углекислый (карбонат лития), который широко применяется в различных

областях: в качестве полупродукта для синтеза различных соединений лития; в нефтяной, химической и текстильной промышленности; в медицине и сельском хозяйстве и др. [3, 4].

В США, Чили, Боливии и Аргентине сырьем для получения карбоната лития являются хлоридные рассолы, в которых отношение суммарного содержания Mg^{2+} и Ca^{2+} , условно обозначаемого $C_{\Sigma\text{щзм}}$, к концентрации Li^+ : $R = \Sigma C_{\Sigma\text{щзм}}/C_{Li}$ колеблется в пределах 3-24 [5, 6]. Технология основана на концентрировании исходного рассола в естественных бассейнах, что позволило производителям литиевой продукции выйти на высокие экономические показатели.

Рассолы с показателем $R > 24$ не могут быть переработаны по классической галургической технологии с многостадийной выпаркой, так как вначале необходимо очистить рассол от относительно большого количества ионов магния и щелочноземельных металлов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), карбонаты которых менее растворимы, чем карбонат лития. Извлечение лития из рассолов данного типа основано как на различных селективных методах экстракции и сорбции, так и на химическом осаждении ионов лития [6-9].

Известны способы сорбционного извлечения лития из таких рассолов, основанные на образовании алюминатов лития в порах ионообменной смолы [6]. Однако было обнаружено, что поры смолы засоряются примесями, содержащимися в рассоле, что приводило к неспособности ионообменной смолы к восстановлению.

Для извлечения ионов лития из рассолов с высоким содержанием Mg^{2+} и Ca^{2+} предложен сорбент на основе дефектной разновидности соединения $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ [6-9].

Данная технология получения Li_2CO_3 с содержанием основного вещества Li_2CO_3 около 99,6% имеет следующие недостатки [8]:

1) сорбент на основе $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ имеет низкую рабочую емкость 2-3 мг/г и предназначен для извлечения ионов лития из хлоридных рассолов с содержанием $LiCl$ около 3 г/дм³ и общим солесодержанием более 400 г/дм³;

2) для осуществления технологии требуется сложное и уникальное оборудование, сначала для обратноосмотического концентрирования, затем термического упаривания первичного литиевого концентрата; дренажную систему, рассчитанную на задержку мелкой фракции образующейся в результате частичного разрушения сорбента в процессе эксплуатации, и на эффективную регенерацию сорбента.

Целью данной работы является устранение указанных недостатков, что достигается сорбционным извлечением ионов лития из литийсодержащих рассолов, очищенных от магния суспензией свежесоажденного гидроксида алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При разработке технологии получения высокочистого карбоната лития использовали литийсодержащие рассолы месторождений Республики Дагестан (табл. 1).

Опыты по водоподготовке, осаждению ионов магния, сорбции ионов лития и приготовлению раствора хлорида алюминия, известкового молока и синтезу свежесоажденного гидроксида алюминия проводили в реакторе с перемешивающим устройством в статических условиях при контроле температуры и рН среды.

Таблица 1

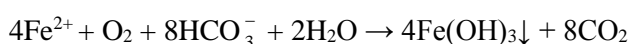
Характеристика литийсодержащих рассолов Дагестана
Table 1. Characteristics of lithium-containing brines in Dagestan

Месторождение	Концентрация, г/дм ³						R
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Σсолей	
Берикейское	0,042	24,0	0,59	0,27	1,4	70	40
Тарумовское	0,195	67,0	3,8	0,8	10,1	210	56
Южно-Сухокумское	0,041	32,0	0,67	0,72	7,7	108	205

Примечание: *Отношение суммарной концентрации ионов магния и кальция, условно обозначаемой $C_{\Sigma\text{щзм}}$, к концентрации ионов лития: $R = \Sigma C_{\Sigma\text{щзм}}/C_{Li}$

Note: * The ratio of the total concentration of magnesium and calcium ions, conventionally denoted $C_{\Sigma\text{щзм}}$, to the concentration of lithium ions: $R = \Sigma C_{\Sigma\text{щзм}} / C_{Li}$

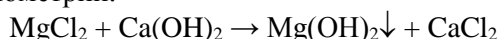
Для проведения операции водоподготовки в рассол объемом 2 дм³ вводили эквивалентное содержанию HCO_3^- количество гидроксида кальция и сжатого воздуха для окисления Fe^{2+} . При этом протекают процессы, которые схематично можно изобразить следующими уравнениями реакций:



Образующиеся твердые фазы – $Fe(OH)_3$, $CaCO_3$, обладают высокими сорбционно-коагуляционными свойствами и способствуют очистке

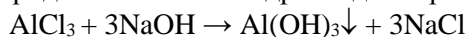
рассола не только от механических примесей, но и частично от растворенных неорганических и органических веществ. Осадок можно использовать как строительный материал при засыпке дорог, котлованов. Очищенный рассол поступает на стадию извлечения магния.

Осаждение ионов магния. Для получения литиевых концентратов, не загрязненных ионами магния (так как в процессе сорбции Li^+ аморфным гидроксидом алюминия из макрокомпонентов конкурируют только Mg^{2+} из-за близости ионных радиусов), Mg^{2+} осаждали в виде гидроксида введением в рассол 10% избытка гидроксида кальция по стехиометрии:

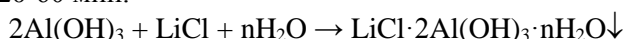


Осаждение Mg^{2+} осуществляли при pH 10,5-11,0, температуре 293-333 К, продолжительности перемешивания рассола с известью в течение 60 мин. Образовавшийся осадок гидроксида магния сначала сгущали в сгустителе (цилиндре), затем пульпу фильтровали на нутч-фильтре и промывали водой при Т:Ж = 1:2 (на 1 объем твердой фазы два объема воды). Промытый осадок после сушки при 373 К соответствовал требованиям ГОСТ на «порошок магнезитовый каустический ПМК-75», который широко применяется в строительной, химической и металлургической отраслях промышленности. Очищенный от Mg^{2+} рассол использовали для извлечения лития.

Сорбция ионов лития. Гидроксид алюминия для сорбции ионов лития получали при температуре 293 ± 1 К сливанием одномолярных растворов хлорида алюминия и гидроксида натрия:



Сорбцию Li^+ из рассола осуществляли введением суспензии свежесозданного $\text{Al}(\text{OH})_3$ из расчета обеспечения молярного отношения $\text{Al}(\text{OH})_3$ к LiCl в рассоле, равное 2,5-4,0. Условия сорбции: pH 8,5-9,5; температура 293-373 К; время 20-60 мин.

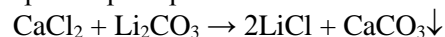


Осадок литий-алюминиевого концентрата (ЛАК) сгущали, фильтровали и промывали водой при Т:Ж = 1:5. Промытый осадок, основной фазой которого является $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [10], направляли на получение карбоната лития. Фильтрат объединяли с промывной водой и сливом сгустителя и направляли на выделение других ценных компонентов.

Получение литийсодержащего концентрированного раствора. Для перевода ионов лития из твердой в жидкую фазу, литий-алюминие-

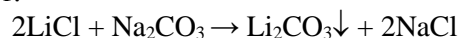
вый концентрат с влажностью примерно 60% загружали в экстрактор типа Сокслет и 10-тикратно обрабатывали водой при температуре 373 К. Степень извлечения ионов лития в раствор составляла более 98%.

Литийсодержащие концентрированные растворы очищали от примесей Ca^{2+} действием насыщенного раствора карбоната лития:



Степень очистки жидкого литийсодержащего концентрата от Ca^{2+} составляла более 99,5%.

Получение карбоната лития. Карбонат лития осаждали действием насыщенного раствора карбоната натрия при 363 К в течение 30 мин на очищенный от Ca^{2+} водный литийсодержащий концентрат:



Осадок карбоната лития фильтровали на нутч-фильтре и промывали насыщенным раствором Li_2CO_3 .

Промытый осадок карбоната лития после сушки при 373 К с содержанием основного вещества – Li_2CO_3 более 99,6% соответствовал марке ЛУ-1 по ТУ 95.1951-89.

Приготовление реагентов. Известковое молоко готовили гашением извести водой при Т:Ж = 1:2. Раствор хлорида алюминия готовили обработкой влажного осадка гидроксида алюминия, полученного после выщелачивания хлорида лития, 30% соляной кислотой в реакторе с обратным холодильником при температуре 373-383 К. После 3 ч выдержки перемешивание прекращали, осветленный раствор AlCl_3 направляли на синтез сорбционно-активного $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Элементный состав исходных рассолов, получаемых жидких и твердых фаз определяли с использованием высокоточного атомно-абсорбционного спектрометра с источником излучения сплошного спектра contraA 700 (Analytikjena, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Литийсодержащие рассолы Республики Дагестан (табл. 1) представляют наибольший интерес для первоочередного освоения [5, 6, 11-17]. Это мнение специалистов основывается на том, что эти рассолы относятся к хлоридному натриевому кальциевому типу с $R = 40-213$, то есть имеют более благоприятный состав, чем хлоридные кальциевые магниевые рассолы Сибири с $R = 192-470$ [6, 18]. Месторождения рассолов расположены на территориях одноименных населенных пунктов (п. Берикей, п. Тарумовское и г. Южно-Сухокумск) с

развитой инфраструктурой, значительным безработным инженерно-техническим и рабочим персоналом. Положительным фактором является и то, что литийсодержащие рассолы Дагестана являются геотермальными. Например, рассолы Тарумовского месторождения имеют температуру около 473 К, Южно-Сухокумского более 373 К и Берикейского около 333 К [13-16].

При разделении и концентрировании ионов лития из литийсодержащих рассолов с использованием активного свежесажженного $Al(OH)_3$ конкурирующим компонентом являются ионы магния из-за близости ионных радиусов Li^+ и Mg^{2+} . Поэтому в технологической схеме по переработке литийсодержащих рассолов должна быть предусмотрена стадия осаждения Mg^{2+} в виде $Mg(OH)_2$. Следует отметить, что без соблюдения специальных условий осадок $Mg(OH)_2$ выделяется в коллоидно-дисперсной форме, что затрудняет отделение его

от рассола. Использование известкового молока вместо раствора гидроксида натрия, увеличение длительности введения известкового молока с 5 до 15 мин, повышение температуры проведения процесса с 293 до 323 К и выше, наличие в сфере реакции центров кристаллизации в виде осадка $Mg(OH)_2$ от предыдущего опыта способствует получению $Mg(OH)_2$, который легко отстаивается, фильтруется и отмывается от маточного рассола. Полное осаждение Mg^{2+} из рассола происходит при достижении pH 10,5-11,0 и расходе извести примерно 110% от стехиометрического.

Ранее установлено [19, 20], что максимум сорбции ионов лития свежесажженным $Al(OH)_3$ из рассолов, очищенных от Mg^{2+} , наблюдается при pH 9,0±0,5, при этом полнота извлечения Li^+ зависит от дозировки сорбента, времени контакта фаз, минерализации и температуры рассола (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость степени сорбции Li^+ свежесажженным $Al(OH)_3$ из рассолов месторождений Республики Дагестан при pH 9,0±0,5

Table 2. Dependence of the degree of adsorption of Li^+ by freshly deposited $Al(OH)_3$ from brines of deposits of the Republic of Dagestan at pH 9.0±0.5

Месторождение	Условия проведения опытов			Степень извлечения Li^+ из рассола, %	Мольное отношение $Li^+ : Al^{3+}$ в осадке
	Мольное отношение $Li^+ : Al^{3+}$	Т, К	Время, мин		
Берикейское	1:3	293	60	88,2	1:3,4
	1:4	293	60	96,7	1:4,2
	1:4	323	20	91,4	1:4,3
Тарумовское	1:2,5	293	60	95,5	1:2,7
	1:2,5	323	20	97,5	1:2,6
	1:3	293	60	99,0	1:3,1
	1:3	323	20	99,8	1:3,0
Южно-Сухокумское	1:3	293	60	93,3	1:3,3
	1:4	293	60	98,2	1:4,2
	1:4	323	60	96,5	1:4,3
	1:5	323	60	100,0	1:5,3

Из результатов, представленных в табл. 2, следует, что для практически полного извлечения ионов лития из рассола с общей минерализацией менее 100 г/дм³ необходимо ввести свежесажженный гидроксид алюминия из расчета на 1 моль Li^+ в рассоле 4 моля Al^{3+} . При этом желателен процесс сорбции осуществлять при температуре около 293-303 К, т.к. при 323 К наблюдается частичная десорбция ионов лития с сорбента. Для рассола с Тарумовского месторождения с минерализацией 210 г/дм³ расход сорбента, обеспечивающего извлечение ионов лития более чем 96%, составляет 2.5 моля свежесажженного гидроксида алюминия на 1 моль ионов лития. Причем скорость и степень извлечения Li^+ из крепкого рассола при 323 К выше, чем при 293 К.

Таблица 3

Состав литийсодержащих жидких концентратов, полученных обработкой 5 навесок литий-алюминиевого концентрата водой в аппарате Сокслет
 Table 3. Composition of lithium-containing liquid concentrates obtained by treating 5 weighed portions of lithium- aluminum concentrate with water in the Soxhlet apparatus

Литий-алюминиевый концентрат*	Содержание, г/дм ³		
	LiCl	NaCl	CaCl ₂
Из Берикейского рассола	152	33	2
Из Тарумовского рассола	208	40	7

Примечание: * В таблице 2 концентрат выделен жирным шрифтом

Note: * In Table 2, the concentrate is shown in bold

В табл. 3 представлены составы литийсодержащих жидких концентратов, полученных обработкой 5 навесок ЛАК в аппарате Сокслет одним и тем же объемом воды.

Концентрированный раствор хлорида лития очищали от примесей кальция обработкой насыщенным раствором Li_2CO_3 .

Таблица 4

Состав литийсодержащих жидких концентратов после очистки от кальция

Table 4. Composition of lithium-containing liquid concentrates after purification from calcium

Жидкий концентрат	Содержание, г/дм ³		
	LiCl	NaCl	CaCl ₂
Из Берикейского рассола	140	30	0,007
Из Тарумовского рассола	157	29	0,006

Из литиевого концентрата, очищенного от примесей ионов кальция (табл. 4), получали карбонат лития путем дозирования в него насыщенного раствора карбоната натрия, содержащего стехиометрическое количество Na_2CO_3 , необходимого для осаждения Li_2CO_3 , осадок отделяли от маточного раствора, промывали тремя порциями насыщенного раствора Li_2CO_3 при Т:Ж = 1:5, в порядке снижения концентрации ионов натрия в каждой порции промывной воды. В высушенном продукте содержание основного вещества – Li_2CO_3 составило не ниже 99,6%.

ВЫВОДЫ

Полученные экспериментальные результаты позволили разработать принципиальную технологическую схему переработки литийсодержащих рассолов (рисунок), предусматривающую разделение и концентрирование ионов лития из рассолов использованием свежесозажденного гидроксида алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д., Болдырев В.В. Литий для техники XXI века. *Наука в России*. 2011. № 5. С. 28-31.
2. Кудрявцев П.Г. Литий: мировые запасы и перспективы применения. *Альтернативная энергетика и экология*. 2016. 13-14. С. 72-88. DOI: 10.15518/isjaee.2016.13-14.072-088.
3. Наумов А.В. Литий: сверхвозможности суперметалла. Редкие земли [Электронный ресурс] <http://rareearth.ru> (дата обращения: 20.01.2020).
4. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Кураков А.А., Менжерес Л.Т., Титаренко В.И. Теоритические основы технологии получения карбоната лития аммиачным способом. *Теорет. основы хим. технологии*. 2019. Т. 53. № 5. С. 595-600. DOI: 10.1134/S0040357119040122.

Отличительными признаками предложенной технологии, по сравнению с технологией, используемой при переработке крепких рассолов Китая [8], являются: 1) возможность селективно извлекать ионы лития из слабых и крепких рассолов; 2) замена сложного сорбционно-десорбционного модуля на реактор с мешалкой; 3) упрощение процесса получения очищенного от примесей концентрированного раствора LiCl.

Указанные признаки в сочетании позволяют получить карбонат лития высокой степени чистоты из литийсодержащих природных и техногенных хлоридных растворов с различным содержанием.

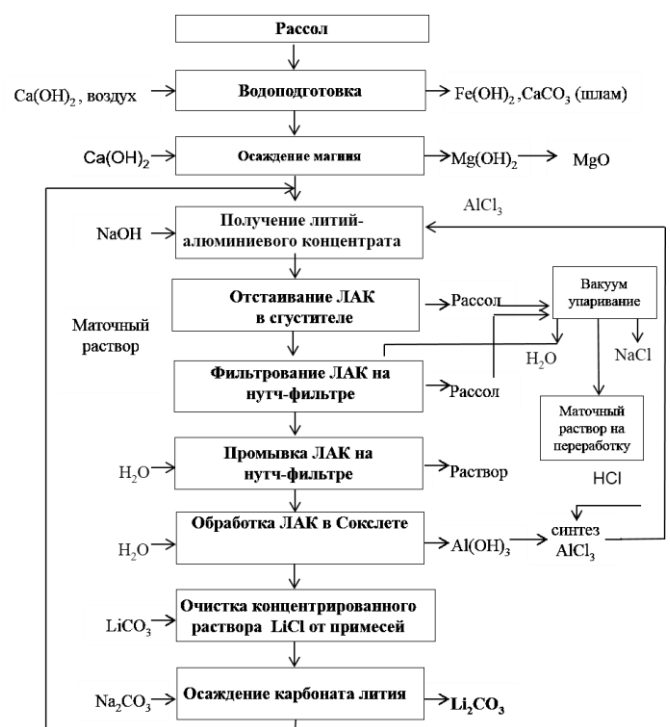


Рис. Технологическая схема получения карбоната лития из литийсодержащего рассола

Fig. Technological scheme for the production of lithium carbonate from a lithium-containing brine

REFERENCES

1. Kotsupalo N.P., Ryabtsev A.D., Boldyrev V.V. Lithium for equipment of the XXI century. *Nauka Ross.* 2011. N 5. P. 28-31 (in Russian).
2. Kudryavtsev P.G. Lithium: global reserves and application prospects. *Alternat. Energ. Ecol.* 2016. 13-14. P. 72-88 (in Russian). DOI: 10.15518/isjaee.2016.13-14.072-088.
3. Naumov A.V. Lithium: the super of super metal. Rare earths [Electronic resource] (in Russian). <http://rareearth.ru> (accessed: 20.01.2020).
4. Ryabtsev A.D., Kotsupalo N.P., Kurakov A.A., Menzheres L.T., Titarenko V.I. Theoretical foundations of technology for the production of lithium carbonate by the ammonia method. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. N 5. P. 815-820. DOI: 10.1134/S0040579519040274.

5. **Остроушко Ю.И., Дегтярева Т.В.** Гидроминеральное сырье – неисчерпаемый источник лития: Аналитический обзор. М.: ЦНИИАтоминформ, 1999. 64 с.
6. **Коцупало Н.П., Рябцев А.Д.** Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья. Новосибирск: Академ. изд-во «Гео». 2008. 291 с.
7. **Коцупало Н.П.** Производство первичных литиевых продуктов из различных видов литиеносного сырья. *Химия в интересах устойчив. развития*. 2012. Т. 20. № 1. С. 133-141.
8. Комплексная переработка поликомпонентных литийсодержащих рассолов с предварительным обогащением их литием. Под ред. Н.П. Коцупало Новосибирск: Академ. изд-во «Гео». 2014. 172 с.
9. **Коцупало Н.П., Рябцев А.Д.** Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия с солями лития и их использование в промышленной практике. Новосибирск: Академ. изд-во «Гео». 2016. 155 с.
10. **Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В., Атаев Д.Р., Атаев М.Б.** Состав, структура и свойства литий-алюминиевого концентрата, выделенного из геотермальной минерализованной воды. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 1. С. 21-25.
11. **Курбанов М.К.** Геотермальные и гидроминеральные ресурсы Восточного Кавказа и Предкавказья. М.: Наука. 2001. 260 с.
12. **Alkhasov A.B., Alkhasova D.A., Ramazanov A.S., Kasparova M.A.** Prospects of the complex development of highly parameter geothermal brines. *Thermal Eng.* 2015. V. 62. N 6. P. 396-402. DOI: 10.1134/S0040601515060014.
13. **Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В., Алхасов А.Б., Рамазанов О.М.** Комплексная переработка минерализованных геотермальных вод. *Экология и пром-ть России*. 2016. Т. 20. № 2. С. 14-17. DOI: 10.18412/1816-0395-2016-2-14-17.
14. **Alkhasov A.B., Alkhasova D.A., Ramazanov A.Sh., Kasparova M.A.** Prospects of development of highly mineralized high-temperature resources of the Tarumovskoye geothermal field. *Thermal Eng.* 2016. V. 63. N 6. P. 404-408. DOI: 10.1134/S004060151606001X.
15. **Alkhasov A.B., Alkhasova D.A., Ramazanov A.Sh., Kasparova M.A.** Technologies for the exploration of highly mineralized geothermal resources. *Thermal Eng.* 2017. V. 64. N 9. P. 637-643. DOI: 10.1134/S0040601517090014.
16. **Алхасов А.Б., Алхасова Д.А., Рамазанов А.Ш.** Оценка перспектив комплексного освоения геотермальных ресурсов Северокавказского региона. *Юг России: экология, развитие*. 2017. Т. 12. № 2 (43). С. 159-170. DOI: 10.18470/1992-1098-2017-2-159-170.
17. **Алхасов А.Б., Алхасова Д.А., Алхасов Б.А., Рамазанов А.Ш., Попель О.С.** Перспективные технологии освоения геотермальных ресурсов. В сб.: Возобновляемая энергетика XXI век: Энергетическая и экономическая эффективность. Мат-лы IV Междунар. конгр. REENCON-XXI. 2018. С. 16-20.
18. **Алексеев С.В., Вахромеев А.Г., Коцупало Н.П., Рябцев А.Д.** Промышленные рассолы сибирской платформы. Иркутск: Изд-во «Географ». 2014. 159 с.
19. **Рамазанов А.Ш.** Закономерности хемосорбции лития аморфным гидроксидом алюминия из хлоридных вод. *Химия и технология воды*. 1991. Т. 13. № 2. С. 140-143.
20. **Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р., Каспарова М.А., Сараева И.В.** Зависимость адсорбционных свойств аморфного гидроксида алюминия по литию от условий получения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 6-8.
5. **Ostroushko Yu.I., Degtyareva T.V.** Hydromineral raw materials - an inexhaustible source of lithium: an Analytical review. M.: TsNIIATOMINFORM. 1999. 64 p. (in Russian).
6. **Kotsupalo N.P., Ryabtsev A.D.** Chemistry and technology of production lithium compounds from lithium-bearing hydromineral raw materials. Novosibirsk: Academ. Izd-vo «Geo». 2008. 291 p. (in Russian).
7. **Kotsupalo N.P.** Production of primary lithium products from various types of lithium-bearing raw materials. *Khim. Inter. Ustoych. Razv.* 2012. V. 20. N 1. P. 133-141 (in Russian).
8. Complex processing of polycomponent lithium-bearing brines with their preliminary enrichment by casting. Ed. by N.P. Kotsupalo. Novosibirsk: Academ. Izd-vo «Geo». 2014. 172 p. (in Russian).
9. **Kotsupalo N. P., Ryabtsev A.D.** Intercalation compounds of aluminum hydroxide with lithium salts and their use in industrial practice. Novosibirsk: Academ. Izd-vo «Geo». 2016. 155 p. (in Russian).
10. **Ramazanov A.Sh., Kasparova M.A., Sarayeva I.V., Ataev D.R., Ataev M.B.** Composition, structure and properties of lithium-aluminum concentrate extracted from geothermal mineralized water. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 1. P. 21-25 (in Russian).
11. **Kurbanov M.K.** Geothermal and hydromineral resources of East Caucasus and foothills of Caucasus. M.: Nauka. 2001. 260 p. (in Russian).
12. **Alkhasov A.B., Alkhasova D.A., Ramazanov A.S., Kasparova M.A.** Prospects of the complex development of highly parameter geothermal brines. *Thermal Eng.* 2015. V. 62. N 6. P. 396-402. DOI: 10.1134/S0040601515060014.
13. **Ramazanov A.Sh., Kasparova M.A., Sarayeva I.V., Alkhasov A.B., Ramazanov O.M.** Complex processing of mineralized geothermal waters. *Ecol. Prom. Russ.* 2016. V. 20. N 2. P. 14-17 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0395-2016-2-14-17.
14. **Alkhasov A.B., Alkhasova D.A., Ramazanov A.Sh., Kasparova M.A.** Prospects of development of highly mineralized high-temperature resources of the Tarumovskoye geothermal field. *Thermal Eng.* 2016. V. 63. N 6. P. 404-408. DOI: 10.1134/S004060151606001X.
15. **Alkhasov A.B., Alkhasova D.A., Ramazanov A.Sh., Kasparova M.A.** Technologies for the exploration of highly mineralized geothermal resources. *Thermal Eng.* 2017. V. 64. N 9. P. 637-643. DOI: 10.1134/S0040601517090014.
16. **Alkhasov A.B., Alkhasova D.A., Ramazanov A.Sh.** Assessment of prospects for integrated development of geothermal resources of the North Caucasus region. *Yug Rossii: Ecol. Razvit.* 2017. V. 12. N 2 (43). P. 159-170 (in Russian). DOI: 10.18470/1992-1098-2017-2-159-170.
17. **Alkhasov A.B., Alkhasova D.A., Alkhasov B.A., Ramazanov A.Sh., Popel O.S.** Promising technologies for the development of geothermal resources. In the collection: Renewable energy XXI century: Energy and economic efficiency Mat. of the IV Internat. Congr. REENCON-XXI. 2018. P. 16-20 (in Russian).
18. **Alekseyev S.V., Vakhromeev A.G., Kotsupalo N.P., Ryabtsev A.D.** Industrial brines of the Siberian platform. Irkutsk: izd-vo Geograf. 2014. 159 p. (in Russian).
19. **Ramazanov A.Sh.** Regularities of chemisorption of lithium with amorphous aluminum hydroxide from the chloride waters. *Khim. Tekhnol. Vody*. 1991. V. 13. N 2. P. 140-143 (in Russian).
20. **Ramazanov A.Sh., Ataev D.R., Kasparova M.A., Sarayeva I.V.** Dependence of the adsorption properties of amorphous aluminum hydroxide on lithium on the conditions for obtaining. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 4. P. 6-8 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 26.03.2020

Принята к опубликованию (Accepted) 11.01.2021