

УДК 546.34/36+553.982+541.183.123

DOI: 10.15372/ChUR2021312

Разработка технологий переработки горнорудного и гидроминерального литиеносного сырья. Научные основы получения селективного сорбента лития

Н. П. КОЦУПАЛО¹, А. П. НЕМУДРЫЙ²¹ООО “Экостар-Наутех”,
Новосибирск (Россия)²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: nemudry@solid.nsc.ru

(Поступила 20.02.21)

Аннотация

Приведены результаты фундаментальных исследований, проведенных в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН, по разработке технологий извлечения лития как из горнорудного, так и из гидроминерального сырья. В 1950-х годах в Институте впервые в России была разработана технология переработки сподуменового концентрата с получением соединений лития. С целью разработки технологии извлечения лития из гидроминерального сырья были изучены процессы интеркаляции хлорида лития в кристаллическую структуру гидроксида алюминия. Показано, что процесс интеркаляции ускоряется при использовании разупорядоченного $Al(OH)_3$. С применением аморфного гидроксида алюминия получены двойные соединения алюминия и лития, которые обладают свойством частично деинтеркалировать хлорид лития при обработке водой и вновь восстанавливать состав в литийсодержащих солевых средах. Данный обратимый процесс положен в основу создания селективного сорбента для сорбции хлорида лития из высокоминерализованных поликомпонентных рассолов.

Ключевые слова: литий, сподуменовый концентрат, гидроминеральное сырье, гидроксид алюминия, интеркаляция, двойные соединения алюминия и лития

ВВЕДЕНИЕ

Литий в современном мире – один из самых востребованных химических элементов: энергетика, металлургия, медицина, космическая и военная промышленность – далеко не полный перечень областей применения этого металла, получать который весьма непросто из горнорудного сырья. С середины XX века в мировой практике используется гидроминеральное сырье – рассолы хлоридного натриевого типа, хорошо концентрируемые по литию в испарительных бассейнах. Для рассолов России эта технология неприменима. Для таких рассолов, не концентрируемых по литию, в Институте химии

твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН) предложено использовать сорбент на основе двойных соединений алюминия и лития.

В данной статье представлен обзор результатов, полученных в ИХТТМ СО РАН, по разработке научных основ технологий извлечения лития как из рудного, так и из гидроминерального сырья.

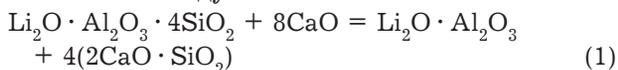
СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ СПОДУМЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ

Технология переработки сподуменовых концентратов с получением моногидрата гидрокси-



Рис. 1. Цех по переработке сподуменового концентрата (1950 г.).

да лития была разработана в ХМИ ЗСФ АН СССР (Химико-металлургический институт Западно-Сибирского филиала АН СССР, ныне – Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН) в конце 1940-х – начале 1950-х годов прошлого столетия. Руководителем работ был доктор технических наук, профессор Иван Сергеевич Лилеев. Для извлечения лития из сподумена – цепочечного силиката лития и алюминия из группы пироксенов $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ – были изучены процессы взаимодействия, протекающие при спекании оксида алюминия с солями натрия (сульфатом, карбонатом) [1], а также с природным известняком, которые и легли в основу создаваемой технологии. Разложение литиевого концентрата проводили при высокотемпературном спекании α -сподумена с известняком:



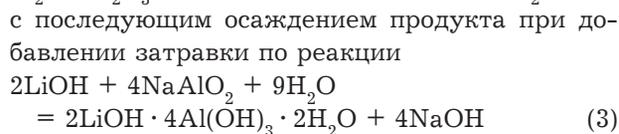
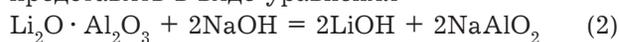
с последующей щелочной обработкой спеков для перевода лития в растворимое состояние. Конечным продуктом технологии был $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Отходы при переработке минерального сырья было предложено использовать для получения вяжущих веществ.

Разработанная комплексная технология переработки сподуменового сырья легла в основу проекта строительства химико-металлургического завода в г. Красноярске (рис. 1). Строительство завода было завершено в 1956 г. Авторы разработанной технологии стали лауреатами Сталинской премии. В числе их сотрудники ХМИ ЗСФ АН СССР – И. С. Лилеев, О. Т. Евтева, Е. И. Маслова, А. Т. Логвиненко и Г. Д. Урываева.

С учетом того, что до войны литиевого производства в СССР практически не существовало, были впервые разработаны физико-химические основы технологии получения литиевых соединений. Помимо получения моногидрата гидроксида лития И. С. Лилеев предложил выделять из щелочных растворов двойной гидроксид алюминия и лития, что имело решающее значение для последующей разработки сорбционной технологии извлечения лития из гидроминерального сырья.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕОБОГАЩЕННОЙ СПОДУМЕННОЙ РУДЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ЛИТИЯ

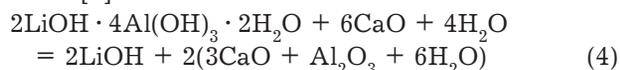
В 60-х годах прошлого столетия в ИХТТМ СО РАН совместно с Институтом силикатов РАН была разработана технология по переработке необогащенной сподуменовой руды с получением двойного гидроксида алюминия и лития (ДГАЛ) [2]. Были разработаны операции выделения лития из щелочных растворов в виде двойного гидроксида алюминия и лития – $\text{LiOH} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-ОН). Химическую схему процесса выщелачивания спеков можно представить в виде уравнения



Для улучшения реологических свойств осадка получали карбонатсодержащую разновидность двойного гидроксида алюминия и лития

$\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ – ДГАЛ- CO_3 , используя для карбонизации алюминатных растворов отходящие газы печей спекания [3].

Для синтеза $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ полученный продукт $\text{LiOH} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-ОН) (или ДГАЛ- CO_3) предлагалось обрабатывать известью [4]:



Технология проверялась в опытно-промышленном масштабе на опытном производстве ИХТТМ СО РАН. Образование и изучение свойств двойного гидроксида алюминия и лития из щелочных растворов обобщено в кандидатской диссертации Н. П. Коцупало [5].

СОЗДАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО СОРБЕНТА ЛИТИЯ

Академиком А. А. Трофимуком (Институт геологии и геофизики СО АН СССР) было предложено использовать в качестве литиевого сырья попутные рассолы нефтяных и алмазных месторождений. В 1976 г. в ИХТТМ СО РАН (тогда – Институт физико-химических основ переработки минерального сырья СО АН СССР) была создана специализированная группа, а затем лаборатория гетерогенных гидрохимических процессов, которую возглавила Н. П. Коцупало. В лаборатории были продолжены исследования образования двойных соединений алюминия и лития в процессах осаждения из растворов при различных значениях рН, что легло в основу технологии по переработке попутных нефтяных вод Дагестана [6]. Последние бедны по содержанию лития, но, тем не менее, была создана технология выделения лития в виде двойного соединения хлорида лития и гидроксида алюминия $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (ДГАЛ-Cl). Для определения условий его образования было исследовано взаимодействие твердой матрицы $\text{Al}(\text{OH})_3$ с литийсодержащим раствором. Для изучения состава

образующихся фаз в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ в качестве исходного соединения использовали поликристаллический $\text{Al}(\text{OH})_3$ и раствор гидроксида лития [7–9]. Исходя из состава жидких фаз и кристаллического строения твердых осадков сделано предположение, что взаимодействие кристаллической матрицы гидроксида алюминия с растворами гидроксида лития происходит с образованием соединения, в котором алюмогидроксидные слои матрицы определяют ее главный структурный мотив.

В 1983 г. А. П. Немудрый для образования ДГАЛ предложил и успешно реализовал новый метод интеркаляции солей лития в кристаллический гидроксид алюминия [10]. С целью выяснения механизма взаимодействия растворов солей лития с гидроксидом алюминия им были проведены исследования с использованием монокристаллов гидраргиллита – природного минерала $\text{Al}(\text{OH})_3$ [11–16]. Показано, что при взаимодействии гидраргиллита с концентрированными растворами солей лития образуется монофазный продукт, представляющий собой анионную разновидность двойного гидроксида алюминия и лития – ДГАЛ-An, An = Cl, Br, I, SO_4 . Данные соединения имеют слоистую структуру и состоят из алюмогидроксидных слоев и слоев, содержащих ионы лития и анионы, а также молекулы воды. Показано, что превращение монокристаллов гидраргиллита в ДГАЛ-Cl начинается с боковых граней монокристалла, и реакционный фронт продвигается к центру кристалла (рис. 2). Максимальная скорость продвижения реакционной границы раздела наблюдается параллельно базальным плоскостям слоистых кристаллов. На основании полученных данных предложена схема взаимодействия гидраргиллита с растворами солей лития (рис. 3). Наличие плотноупакованных гидроксидных слоев объясняет факт сохранения двумерных мотивов в ходе взаимодействия, что является основным фактором, определяющим интеркаляционный механизм реакции [10–16].

Различие в мольных объемах исходного гидроксида алюминия и продукта взаимодействия (ДГАЛ-An) приводит к возникновению напряжений на границе раздела фаз, релаксация которых происходит за счет пластической деформации: образования и движения частичных дислокаций, что приводит к разупорядочению алюмогидроксидных слоев (турбостратификации) [14–16].

Рентгеновские и микронзондовые исследования процессов интеркаляции монокристаллов [15] позволили выделить определенную последова-

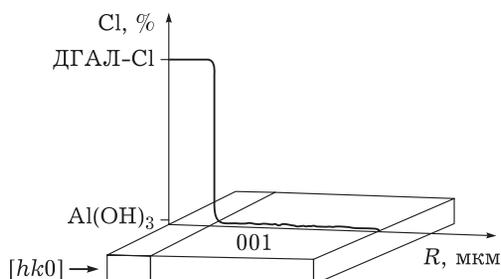


Рис. 2. Данные микронзондовых исследований частично прореагировавших кристаллов гидраргиллита.

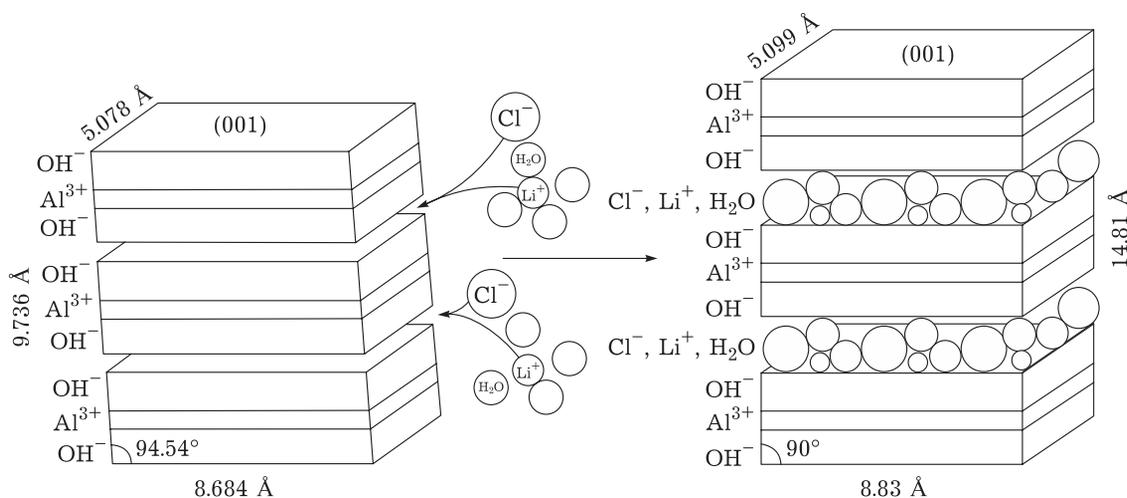


Рис. 3. Схема интеркаляции хлорида лития в гидрагиллит [17].

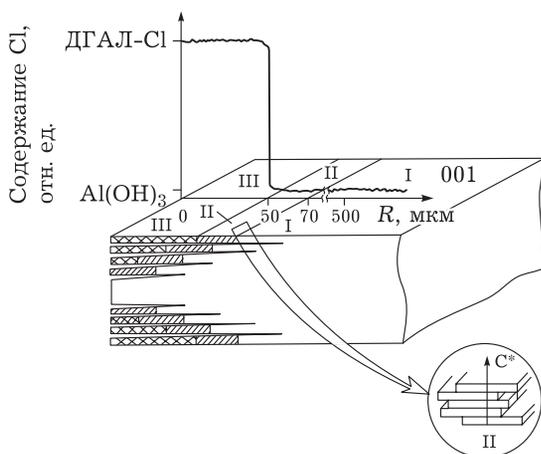


Рис. 4. Схема пространственного протекания интеркаляции хлорида лития в гидрагиллит [17].

тельность стадий при взаимодействии раствора хлорида лития с гидрагиллитом при движении реакционного фронта. На первом этапе при контакте с растворами хлорида лития наблюдается регулярное растрескивание кристалла гидрагиллита по плоскостям спайности на пластины толщиной примерно 0.5 мм. На втором этапе реакции на боковых гранях пластин образуется зона (рис. 4), в которой происходит разупорядочение алюмогидроксидных слоев. Только на третьем этапе появляется фаза конечного продукта, в котором содержание хлорида лития близко к расчетному для продукта интеркаляции состава $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это позволило предположить наличие обратной положительной связи в процессе интеркаляции: внедрение солей лития в межслоевое пространство гидроксида алюминия приводит к разупорядочению алюмогидроксидных слоев, что создает облегченные условия

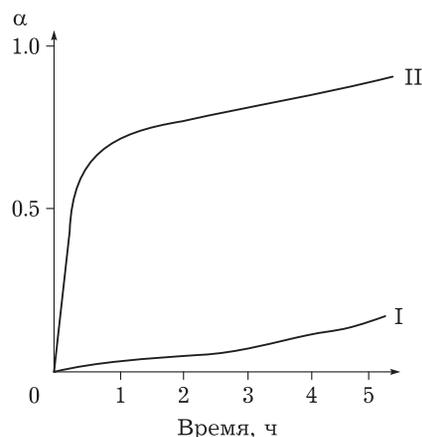


Рис. 5. Кинетические кривые интеркаляции (I) и реинтеркаляции (II) хлорида лития в гидрагиллит.

для последующего внедрения. В работе [16] было показано, что при деинтеркаляции хлорида лития из монокристалла гидрагиллита разупорядочение алюмогидроксидных слоев сохраняется, а реинтеркаляция хлорида лития в турбостратифицированный гидрагиллит происходит с на порядок большими скоростями (рис. 5).

В. П. Исупов с соавторами изучали свойства соединения $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, полученного интеркаляцией LiCl в гидрагиллит. Установленный факт, что разупорядочение слоев в $\text{Al}(\text{OH})_3$ создает условия для более легкого внедрения солей лития в матрицу $\text{Al}(\text{OH})_3$, позволил предложить использование механохимии для предварительного разупорядочения структуры гидроксида алюминия и ускорения процесса интеркаляции с образованием ДГАЛ-Ап. Действительно, проведенные исследования показали, что при использовании механоактивиро-

ванного гидраргиллита реакция резко ускоряется [18, 19]. Механическую активацию проводили в планетарной мельнице с охлаждаемыми водой барабанами типа АГО. При центробежном ускорении, равном $40g$, за 5–7 мин образец становился рентгеноаморфным. Наряду с диспергированием происходило образование объемных слоистых агрегатов с разупорядоченной структурой, что способствовало ускорению интеркаляционного процесса по отношению к солям лития. Установлено, что определяющий вклад в увеличение реакционной способности гидроксида алюминия вносит не увеличение поверхности материала, а изменение его дефектности.

Аморфный гидроксид алюминия может быть получен разными путями, в том числе химическим осаждением при использовании солей алюминия и щелочного реагента, механическим и термохимическим путями [20–24]. При этом в зависимости от условий получения продукт характеризуется различным содержанием сорбционно-активной массы. Так, было показано, что в свежесоажденном гидроксиде алюминия содержится 100 % сорбционно-активной массы, в то время как механически активированный продукт с учетом возможной частичной перестройки алюмогидроксидных слоев содержит не более 85 % активной массы вещества, а термохимически активированный продукт, имеющий наибольшее искажение структуры алюмогидроксидных слоев, – не более 50 %. Очевидно, что применение такого материала в технологии неприемлемо для промышленного использования.

С другой стороны, использование дефектного гидроксида алюминия для синтеза двойных соединений алюминия и лития позволило подойти к решению вопроса о получении обратимых сорбентов для извлечения лития из природных рассолов. Исследования показали, что при обработке водой ДГАЛ-Сл, полученного интеркаляцией разупорядоченного гидроксида алюминия, хлорид лития легко переходит в раствор, при этом образуя ДГАЛ-Сл с дефицитом LiCl в его составе. При обработке его раствором LiCl ДГАЛ-Сл также легко восстанавливает свой состав [25, 26]. Обратимый характер интеркаляции лития был проверен на модельных солевых растворах, содержащих LiCl, а затем на природных рассолах. Исследования показали, что полученное соединение с дефицитом LiCl в его составе является селективным сорбентом для извлечения лития из рассола.

Таким образом, выполненные фундаментальные исследования способствовали развитию но-

вого направления – созданию обратимых сорбентов на основе дефектных форм ДГАЛ-Сл. При обобщении выполненных исследований были сделаны практические выводы о принципиальной возможности получения селективного к литию сорбента для извлечения лития из рассолов [17, 27–32].

ИСПЫТАНИЯ СЕЛЕКТИВНОГО К ЛИТИУ СОРБЕНТА НА ПРИРОДНЫХ РАССОЛАХ

Разработанный обратимый сорбент нуждался в проверке с использованием сибирских рассолов. С этой целью в ИХТТМ СО РАН было создано опытное производство для получения сорбента и его апробирования в укрупненных условиях на природных рассолах. Для этого использовались рассолы, самоизливающиеся в карьер трубки “Удачная” (Якутия). Для проведения испытаний с помощью ПО “Якуталмаз” рассолы были доставлены в Институт. Испытания прошли успешно. По их результатам совместно с ГСПИ (Государственный специализированный проектный институт) – Новосибирский филиал ВНИИХТ (Минатом) был разработан технологический регламент по использованию рассолов трубки “Удачная”.

После того как научные основы создания обратимого сорбента в Институте были решены и сорбент опробован на рассолах трубки “Удачная”, требовалось промышленное освоение технологии. Была создана специальная установка для получения сорбента. Для создания сорбционной технологии с использованием селективного сорбента организована внедренческая фирма (ЗАО “Экостар-Наутех”), в состав учредителей которой вошли Н. П. Коцупало и представитель ГСПИ А. Д. Рябцев.

В 1994 г. при финансовой поддержке “Якуталмаза” были осуществлены промышленные испытания на АО “Новосибирский завод редких металлов” с использованием рассолов, предоставленных фирмой “Брайнсиб” (Иркутская обл.). Результаты были продемонстрированы представителям Новосибирского завода химических концентратов (НЗХК), который в дальнейшем оказывал финансовую поддержку для последующих испытаний. В процессе промышленных испытаний была осуществлена конструктивная доработка установки, наработана партия гранулированного сорбента в количестве 400 кг, осуществлен монтаж приемных емкостей, организован пункт контроля за сорбционным процессом. Также были отработаны все операции в соответ-



Рис. 6. Общий вид промышленного обогатительного комплекса предприятия по получению карбоната лития (г. Гэрму, КНР), 2012 г.

ствии с технологическим регламентом. В результате промышленных испытаний был получен литиевый концентрат, содержащий по сумме солей 7–10 г/л (после очистки). Это был практически чистый раствор хлорида лития, который можно было концентрировать любыми методами: при помощи обратного осмоса, электродиализом или термическим путем. Причем всего за одни сутки с помощью разработанной технологии был получен продуктивный раствор с содержанием 200 г/л хлорида лития, в то время как при гелиоконцентрировании получали концентрат 60 г/л в течение двух-трех сезонов. Кроме того, после получения концентрата можно производить любые соединения лития: моногидрат гидроксида лития, фторид лития, бромид лития, карбонат лития.

В 2002 г. к разработке проявили интерес китайские предприниматели. Преимуществом китайских рассолов является то, что они добываются из открытых озер и, следовательно, не требуются расходы на бурение. ЗАО “Экостар-Наутех” сконструировал передвижную установку для испытания технологии. В 2002–2004 гг. были проведены успешные испытания на китайских рассолах. В Китае было осуществлено крупнотоннажное производство сорбента по разработанной ЗАО “Экостар-Наутех” технологии. Результаты промышленных испытаний сорбента на сконструированном сорбционно-десорбционном модуле были настолько убедительными, что китайские предприниматели решили создать промышленный сорбционно-десорбционный комплекс на базе рассолов, получаемых после осаждения бишофита. Такие рассолы, содержащие 2–3 г/л LiCl , использовались для извлечения хлорида лития с получением литиево-

го концентрата. Компания Lan-Ke-Lithium Co., Ltd. заключила с ЗАО “Экостар-Наутех” контракт для создания проекта на строительство промышленного предприятия на базе сорбционно-десорбционного модуля. Предприятие в г. Гэрму (КНР) (рис. 6) функционирует с 2012 г. и выпускает 10 тыс. т карбоната лития в год. Завод по получению гранулированного сорбента нового поколения был построен в г. Хой-Джоу (КНР) в 2019 г.

В России при поддержке Иркутской нефтяной компании (ИНК), владеющей нефтяным месторождением в Иркутской области, построена установка по переработке попутных нефтяных рассолов. На экспериментальной установке на рассолах различных типов отрабатывались технологии получения карбоната и моногидрата гидроксида лития, оксида и хлорида магния, бромида кальция, используемого при бурении на нефть.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ИХТТМ СО РАН проведены фундаментальные исследования взаимодействия водных растворов солей лития с кристаллическим гидроксидом алюминия. Показано, что соли лития интеркалируют в пространство между слоями гидроксида алюминия, и релаксация механических напряжений, возникающих в ходе интеркаляции, путем разупорядочения алюмогидроксидных слоев оказывает значительное влияние на кинетику реакции. Изучены механизм образования и структура интеркаляционных соединений гидроксида алюминия с солями лития. Установлено, что реакция является высокоселективной: интеркаляция протекает только с солями лития. Проведенные исследования легли в основу технологии сорбционного извлечения лития из природных поликомпонентных рассолов. Продемонстрировано, что для сибирских рассолов, не концентрируемых по литию, сорбционный метод является наиболее эффективным и хлорсодержащий двойной гидроксид алюминия и лития ДГАЛ-Cl с дефицитом лития в составе служит селективным сорбентом для извлечения лития из рассолов как слабых, так и концентрированных.

На основе выполненных ЗАО “Экостар-Наутех” исследований создан промышленный способ получения селективного сорбента для молекулярной сорбции хлорида лития из высокоминерализованных поликомпонентных рассолов и разработана технология сорбционного обогаще-

ния рассолов с получением литиевого концентрата. Разработаны способы получения различных соединений лития из литиевого концентрата. Технология прошла опытно-промышленные испытания на глубинных рассолах хлоридного кальциевого типа (Россия, Иркутская обл.).

Промышленный синтез сорбента осуществлен китайской компанией Foshan Electrical and Lighting Co., Ltd. С его применением компанией Lan-Ke-Lithium Co., Ltd. (КНР) промышленно освоено процесс получения карбоната лития из рассолов оз. Дабсан-Нур (провинция Цинхай, КНР). Предприятие функционирует с 2012 г. и выпускает около 10 тыс. т карбоната лития в год. В 2019 г. в г. Хой-Джоу по усовершенствованной технологии, разработанной ЗАО “Экостар-Наутех”, построен завод по получению гранулированного сорбента.

Таким образом, сорбционная технология, основанная на интеркаляции хлорида лития в гидроксид алюминия, является инновационным процессом, который впервые использован в промышленном масштабе.

В заключение следует отметить, что важно иметь не только запасы литиевого сырья, но и технологии его переработки, а также искать перспективные области использования литийсодержащих материалов. Современные области применения литийсодержащих материалов связаны, прежде всего, с развитием индустрии химических источников тока. Ожидается, что потребление лития для литий-ионных аккумуляторов в ближайшем будущем будет расти экспоненциально, а это требует как разработки новых технологий синтеза литийсодержащих материалов, так и прицельного поиска литиевого сырья для их реализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Химико-металлургический институт: Труды. Вып. 3: О химизме спекания сульфат-глиноземных шихт / АН СССР. Зап.-Сиб. филиал. Новосибирск, 1949. 70 с.
- 2 Лилеев И. С., Маслова Е. И., Евтеева О. Г. Опытные промышленные испытания способа получения гидродиалюмината лития из необогащенного сподуменового сырья // Химия и технология гидродиалюмината лития: сб. науч. тр. / под ред. А. Т. Логвиненко. Новосибирск, 1969. Ч. 1. С. 242–311.
- 3 Лилеев И. С., Евтеева О. Г., Гусева И. В., Коцупало Н. П. Выделение гидродиалюмината лития из щелочных растворов // Химия и технология гидродиалюмината лития: сб. науч. тр. / под ред. А. Т. Логвиненко. Новосибирск, 1969. Ч. 1. С. 155–190.
- 4 Беляев А. А., Вулик И. В., Комиссарова П. Д. Получение моногидрата гидроксида лития из гидродиалюмината лития // Химия и технология гидродиалюмината лития: сб. науч. тр. / под ред. А. Т. Логвиненко. Новосибирск, 1969. Ч. 2. С. 176–179.
- 5 Коцупало Н. П. Получение ДГАЛ-С1 из рудного сырья и изучение его свойств. Дисс. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1964.
- 6 Коцупало Н. П., Белых В. Д., Бергер А. С., Болдырев В. В. Комплексная переработка природных минерализованных и попутных нефтяных вод Дагестанской АССР // Тез. докл. VI Всесоюз. Конф. по химии и технологии редких щелочных элементов. М., 1983. С. 128.
- 7 Коцупало Н. П., Бергер А. С., Пушнякова В. А. Изотермы растворимости в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 25, 75, 100 и 150 °С // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23, Вып. 9. С. 2514–2519.
- 8 Коцупало Н. П., Порошина И. А., Бергер А. С., Татаринцева М. И., Пушнякова В. А. Особенности процесса кристаллизации твердых фаз в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 25–150 °С // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23, Вып. 8. С. 2232–2236.
- 9 Немудрый А. П., Исупов В. П., Коцупало Н. П., Болдырев В. В. Образование двойных основных солей алюминия, лития на кристаллическом гидроксиде алюминия // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31, Вып. 5. С. 1146–1149.
- 10 Немудрый А. П., Исупов В. П., Коцупало Н. П., Самсонова Т. И., Колышев А. Н., Кокаулина Э. В., Болдырев В. В. Взаимодействие кристаллического гидроксида алюминия с водными растворами солей лития. Сообщение 1. Исследование продукта взаимодействия гидраргиллита с водными растворами хлорида лития // Изв. СО АН СССР, Серия хим. наук. 1984. Т. 11, Вып. 4. С. 28–32.
- 11 Немудрый А. П., Исупов В. П., Коцупало Н. П., Болдырев В. В. Взаимодействие кристаллического гидроксида алюминия с водными растворами солей лития. Сообщение II. К вопросу о механизме взаимодействия гидраргиллита с водными растворами хлорида лития // Изв. СО АН СССР, Серия хим. наук. 1984. Т. 11, Вып. 5. С. 47–51.
- 12 Nemudry A. P., Isupov V. P., Kotsupalo N. P., Boldyrev V. V. Reaction of crystalline aluminium hydroxide with aqueous solutions of lithium salts // Reactivity of Solids. 1986. Vol. 1. P. 221–226.
- 13 Немудрый А. П., Исупов В. П., Коцупало Н. П., Болдырев В. В. Взаимодействие кристаллического гидроксида алюминия с водными растворами солей лития. Сообщение III. Исследование продуктов взаимодействия гидраргиллита с водными растворами бромидов, иодида и сульфата лития // Изв. СО АН СССР, Серия хим. наук. 1987. Т. 19, Вып. 2. С. 48–52.
- 14 Немудрый А. П., Исупов В. П., Коцупало Н. П., Болдырев В. В. Взаимодействие кристаллического гидроксида алюминия с водными растворами солей лития. Сообщение IV. Разупорядочение алюмогидроксидных слоев в интеркаляционных соединениях на основе гидраргиллита. // Изв. СО АН СССР, Серия хим. наук. 1987. Т. 19, Вып. 6. С. 111–114.
- 15 Немудрый А. П., Порошина И. А., Гольденберг Г. Н., Исупов В. П., Коцупало Н. П., Болдырев В. В. Взаимодействие кристаллического гидроксида алюминия с водными растворами солей лития. Сообщение V. Влияние напряжений на пространственное протекание интеркаляции хлорида лития в гидраргиллит // Изв. СО АН СССР, Серия хим. наук. 1988. Т. 5, Вып. 2. С. 58–62.

- 16 Nemudry A. P. Influence of stresses arising on intercalation of lithium salts into gibbsite on the reaction progress // *Reactivity of Solids*. 1987. Vol. 3, Iss. 4. P. 317–327.
- 17 Коцупало Н. П., Рябцев А. Д. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия с солями лития и их использование в промышленной практике. Новосибирск: ГЕО, 2016. 155 с.
- 18 Исупов В. П., Чупахина Л. Э., Коцупало Н. П., Болдырев В. В. Влияние размера частиц и нарушения решетки гидроксида алюминия на интеркаляцию в него хлорида лития // *Докл. АН СССР*. 1991. Т. 348, № 5. С. 1144–1146.
- 19 Исупов В. П., Чупахина Л. Э., Коцупало Н. П., Менжерес Л. Т., Болдырев В. В. Влияние предварительной механической активации гидроксида алюминия на интеркаляцию в него солей лития // *Докл. Акад. наук*. 1996. Т. 348, № 5. С. 628–630.
- 20 Пат. SU 1127232, 1994. Способ извлечения лития из рассола. Коцупало Н. П., Немудрый А. П., Исупов В. П. и др.
- 21 Пат. SU 1277552, 1994. Способ получения аморфного гидроксида алюминия. Менжерес Л. Т., Коцупало Н. П., Исупов В. П. и др.
- 22 Исупов В. П., Коцупало Н. П., Немудрый А. П. Использование механически активированного гидроксида алюминия в качестве селективного сорбента // *Журн. приклад. химии*. 1996. Т. 69, Вып. 8. С. 1385–1387.
- 23 Менжерес Л. Т., Коцупало Н. П., Исупов В. П., Рябцев А. Д. Сорбционные свойства термически активированного гидроксида алюминия по отношению к ионам лития // *Журн. приклад. химии*. 2000. Т. 73, Вып. 1. С. 30–34.
- 24 Isupov V. P., Kotsupalo N. P., Nemudry A. P., Menzheres L. T. Aluminium hydroxide as selective sorbent of lithium salts from brines and technical solutions // *Adsorption and Its Applications in Industry and Environmental Protection. Studies in Surface Science and Catalysis* / Ed. by Dabrowcky. 1998. Vol. 120. P. 621–652.
- 25 Menzheres L. T., Kotsupalo N. P., Mamylova E. V. Solid – state interaction of aluminium hydroxide with lithium salts // *Materials Synthesis and Processing*. 1999. Vol. 7, No. 4. P. 239–244.
- 26 Коцупало Н. П., Менжерес Л. Т., Мамылова Е. В. Сорбционные свойства дефектных форм $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. приклад. химии*. 1998. Вып. 10. С. 1645–1650.
- 27 Коцупало Н. П., Менжерес Л. Т., Мамылова Е. В., Рябцев А. Д. Способы получения сорбента $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ для извлечения лития из рассола // *Химия уст. разв.* 1999. Т. 7, № 3. С. 249–257.
- 28 Менжерес Л. Т., Коцупало Н. П. Гранулированные сорбенты на основе $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и их свойства // *Журн. приклад. химии*. 1999. Т. 72, Вып. 10. С. 1623–1627.
- 29 Коцупало Н. П., Менжерес Л. Т., Рябцев А. Д. Концепция комплексного использования рассолов хлоридного кальциевого типа // *Химия уст. разв.* 1999. Т. 7, № 1. С. 57–66.
- 30 Коцупало Н. П., Менжерес Л. Т., Рябцев А. Д. Выбор комплексной технологии для переработки рассолов хлоридного кальциевого типа // *Химия уст. разв.* 1999. Т. 7, № 2. С. 157–167.
- 31 Рябцев А. Д., Менжерес Л. Т., Коцупало Н. П., Серикова Л. А. Получение гранулированного сорбента на основе $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ безотходным способом // *Химия уст. разв.* 1999. Т. 7, № 4. С. 343–349.
- 32 Коцупало Н. П., Рябцев А. Д. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья. Новосибирск: ГЕО, 2008.