

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** **2 784 157** ⁽¹¹⁾ **C1** ⁽¹³⁾

(51) МПК
[C22B 26/12 \(2006.01\)](#)
[C22B 3/26 \(2006.01\)](#)
[C22B 3/40 \(2006.01\)](#)
(52) СПК
[C22B 26/12 \(2022.08\)](#)
[C22B 3/26 \(2022.08\)](#)
[C22B 3/404 \(2022.08\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 27.11.2022)
Пошлина: Установленный срок для уплаты пошлины за 3 год: с 08.06.2023 по 07.06.2024. При
уплате пошлины за 3 год в дополнительный 6-месячный срок с 08.06.2024 по 07.12.2024
размер пошлины увеличивается на 50%.

(21)(22) Заявка: 2022115330, 07.06.2022 (24) Дата начала отсчета срока действия патента: 07.06.2022 Дата регистрации: 23.11.2022 Приоритет(ы): (22) Дата подачи заявки: 07.06.2022 (45) Опубликовано: 23.11.2022 Бюл. № 33 (56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: CN 107779612 B, 13.12.2019. FELIPE EDUARDO OLEA CHANDIA et al. Ionic Liquids for the Selective Solvent Extraction of Lithium from Aqueous Solutions: A Theoretical Selection Using COSMO-RS, Minerals, January 2022, 12(2) :190. RU 2688593 C1, 21.05.2019. RU 2751948 C1, 21.07.2021. US 3597340 A1, 03.08.1971. KR 102054344 B1, 10.12.2019. Адрес для переписки: 119071, Москва, Ленинский пр-кт, 31, корп. 4, ИФХЭ РАН	(72) Автор(ы): Бездомников Алексей Александрович (RU), Костикова Галина Валерьевна (RU), Баулин Дмитрий Владимирович (RU), Демина Людмила Ивановна (RU), Баулин Владимир Евгеньевич (RU), Цивадзе Аслан Юсупович (RU) (73) Патентообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН) (RU)
---	---

(54) Способ селективного экстракционного извлечения лития из водного щелочного раствора, содержащего хлориды лития, натрия, калия и гидроксид натрия

(57) Реферат:
Изобретение относится к области химической технологии производства литиевых концентратов и может быть использовано в технологии селективного извлечения лития из многокомпонентных щелочных растворов, образующихся в технологических процессах извлечения лития из морской воды, рассолов геотермальных вод и соляных озер. Селективное экстракционное извлечение лития проводят из водного щелочного раствора, содержащего хлориды лития, натрия, калия и гидроксид натрия. В качестве экстрагента при экстракционном извлечении используют эквимольный 0,1-0,5 моль/л раствор 2-этилгексилового эфира 2-гидроксibenзойной кислоты и фосфиноксидов гексил-октилового ряда в ундекане при концентрации гидроксида натрия в водном щелочном растворе 0,20-0,5 моль/л. Способ обеспечивает повышение коэффициентов

распределения (D_{Li}) и степени извлечения (E , %) лития, а также высокую селективность экстрагента по отношению к литию. 5 пр.

Изобретение относится к области химической технологии производства литиевых концентратов и может быть использовано в технологии селективного извлечения лития из многокомпонентных щелочных растворов, образующихся в технологических процессах извлечения лития из морской воды, рассолов геотермальных вод и соляных озер.

Известны способы извлечения лития из щелочных сред с использованием в качестве экстрагента функционализированных кетонными группами ионных жидкостей [https://patents.google.com/patent/CN110527850A/en?q=CN110527850A W. Junfeng, Y. Shicheng, W. Daoguang et al. A method of based on ketone group functionalized ion liquid extraction and separation lithium. China. CN110527850A. 2020], а также смесью изопропил салицилата с триоктилфосфиноксидом (ТОРО) в гептане [A.Y. Tsivadze, A.A. Bezdomnikov, V.E. Baulin et al. A new extraction system based on isopropyl salicylate and trioctylphosphine oxide for separating alkali metals // Molecules. 2022. V. 27, N. 10, P. 3051. DOI: https://www.mdpi.com/1420-3049/27/10/3051].

Недостатками данных способов являются невысокие коэффициенты распределения лития и, как следствие, невысокая степень его извлечения, а также низкая распространенность и дороговизна используемых экстрагентов. Наиболее близким к предлагаемому способу по технической сущности и достигаемому результату является способ извлечения лития с использованием в качестве экстрагента смеси бензоил трифторацетона (НВТА) и триоктилфосфиноксида (ТОРО) в керосине [L. Lijuan, Z. Licheng, P. Xiaowu et al. Process for extracting lithium from alkaline brine / CN107779612B, China. 2019. https://patents.google.com/patent/CN107779612B/en?q=CN107779612B].

Недостатком предлагаемого способа является недостаточно высокая экстракционная способность экстрагента по отношению к литию, возможность перехода экстрагента и экстрагируемых соединений в равновесную водную фазу, высокая стоимость. Так, в интервале концентраций НВТА-ТОРО от 0,15 до 0,4 моль/л для растворов, содержащих Li в интервале концентраций 0,2-2,0 г/л, при экстракции из смешанных щелочных растворов степень извлечения (E_{Li} , %) и коэффициенты распределения лития (D_{Li}) составили $80,2 \div 98,0\%$ и $4,05 \div 49$ соответственно. В работе не приведены величины коэффициентов разделения $\beta_{Li/Na}$ и не рассмотрено экстракционное поведение калия, что не позволяет оценить возможность селективного извлечения лития предлагаемым способом.

Техническим результатом изобретения является повышение коэффициентов распределения (D_{Li}) и степени извлечения (E , %) лития, а также высокая селективность экстрагента, используемого в предлагаемом способе, по отношению к литию (высокие величины коэффициентов разделения лития и щелочных металлов $\beta_{Li/Na}$, $\beta_{Li/K}$) при проведении процессов его экстракционного извлечения.

Данный технический результат достигается за счет проведения в течение 2 минут контактирования экстрагента с водным раствором, содержащим хлориды лития, натрия, калия, и гидроксид натрия с концентрацией 0,20-0,5 моль/л. В качестве экстрагента используют эквимольный 0,10-0,50 моль/л раствор 2-этилгексилового эфира 2-гидроксibenзойной кислоты и фосфиноксидов гексил-октилового ряда (Суапex 923), в ундекане.

При концентрации экстрагента менее 0,10 моль/л происходит снижение как величин коэффициентов распределения (D_{Li}), так и степени извлечения (E_{Li} , %) лития, что приводит к снижению величин коэффициентов разделения лития и щелочных металлов ($\beta_{Li/Na}$, $\beta_{Li/K}$).

При концентрации экстрагента более 0,5 моль/л происходит рост величин коэффициентов распределения натрия и калия (D_{Na} , D_K), что снижает селективность экстракционной системы по отношению к литию и уменьшает величины коэффициентов разделения лития и щелочных металлов ($\beta_{Li/Na}$, $\beta_{Li/K}$).

При концентрации гидроксида натрия в водных растворах менее 0,20 моль/л происходит снижение коэффициента распределения (D_{Li}) лития, что существенно снижает его степень извлечения (E_{Li} , %).

При концентрации гидроксида натрия в водных растворах более 0,5 моль/л изменений характеристик экстракционной системы не наблюдается.

Примеры, иллюстрирующие изобретение.

Пример 1

Экстрагент, содержащий 0,1 моль/л 2-этилгексилового эфира 2-гидроксibenзойной кислоты и 0,1 моль/л Суапex 923 в ундекане приводится в контакт с водным раствором хлоридов, содержащим литий с концентрацией 0,01 г/л, натрий 37,9 г/л, калий 107 г/л, и гидроксид натрия с концентрацией 0,2 моль/л при соотношении объемов фаз 1:1 в течение 2 минут. При этом коэффициенты распределения лития, натрия и калия равны $D_{Li}=68$; $D_{Na}=0,0069$; $D_K=0,0028$; степени извлечения лития, натрия и калия равны $E_{Li}=98,55\%$; $E_{Na}=0,69\%$; $E_K=0,28\%$; соответственно, и коэффициенты разделения $\beta_{Li/Na}=9855$; $\beta_{Li/K}=24286$.

Пример 2

Экстрагент, содержащий 0,25 моль/л 2-этилгексилового эфира 2-гидроксibenзойной кислоты и 0,25 моль/л Суапex 923 в ундекане приводится в контакт с водным раствором хлоридов, содержащим литий с концентрацией 0,05 г/л, натрий 37,9 г/л, калий 107 г/л, и гидроксид натрия с концентрацией 0,25 моль/л при соотношении объемов фаз 1:1 в течение 2 минут. При этом коэффициенты распределения лития, натрия и калия равны $D_{Li}=54$; $D_{Na}=0,0303$; $D_K=0,0014$; степени извлечения лития, натрия и калия равны $E_{Li}=98,18\%$; $E_{Na}=2,94\%$; $E_K=0,14\%$; соответственно, и коэффициенты разделения $\beta_{Li/Na}=1782$; $\beta_{Li/K}=38571$.

Пример 3

Экстрагент, содержащий 0,3 моль/л 2-этилгексилового эфира 2-гидроксibenзойной кислоты и 0,3 моль/л Суапex 923 в ундекане приводится в контакт с водным раствором хлоридов, содержащим литий с концентрацией 0,5 г/л, натрий 37,9 г/л, калий 107 г/л, и гидроксид натрия с концентрацией 0,3 моль/л при соотношении объемов фаз 1:1 в течение 2 минут. При этом коэффициенты распределения лития, натрия и калия равны $D_{Li}=52$; $D_{Na}=0,0276$; $D_K=0,0050$; степени извлечения лития, натрия и калия равны $E_{Li}=98,11\%$; $E_{Na}=2,69\%$; $E_K=0,50\%$; соответственно, и коэффициенты разделения $\beta_{Li/Na}=1884$; $\beta_{Li/K}=10400$.

Пример 4

Экстрагент, содержащий 0,4 моль/л 2-этилгексилового эфира 2-гидроксibenзойной кислоты и 0,4 моль/л Суапex 923 в ундекане приводится в контакт с водным раствором хлоридов, содержащим литий с концентрацией 0,5 г/л, натрий 37,9 г/л, калий 107 г/л, и гидроксид натрия с концентрацией 0,4 моль/л при соотношении объемов фаз 1:1 в течение 2 минут. При этом коэффициенты распределения лития, натрия и калия равны $D_{Li}=83$; $D_{Na}=0,0464$; $D_K=0,0094$; степени извлечения лития, натрия и калия равны $E_{Li}=98,81\%$; $E_{Na}=4,43\%$; $E_K=0,93\%$; соответственно, и коэффициенты разделения $\beta_{Li/Na}=1789$; $\beta_{Li/K}=8830$.

Пример 5

Экстрагент, содержащий 0,5 моль/л 2-этилгексилового эфира 2-гидроксibenзойной кислоты и 0,5 моль/л Суапex 923 в ундекане приводится в контакт с водным раствором хлоридов, содержащим литий с концентрацией 0,5 г/л, натрий 37,9 г/л, калий 107 г/л, и гидроксид натрия с концентрацией 0,5 моль/л при соотношении объемов фаз 1:1 в течение 2 минут. При этом коэффициенты распределения лития, натрия и калия равны $D_{Li}=305$; $D_{Na}=0,0553$; $D_K=0,0122$; степени извлечения лития, натрия и калия равны $E_{Li}=99,67\%$; $E_{Na}=5,24\%$; $E_K=1,21\%$; соответственно, и коэффициенты разделения $\beta_{Li/Na}=5515$; $\beta_{Li/K}=25000$.

Таким образом, все приведенные примеры демонстрируют не только увеличение коэффициентов распределения и степени извлечения лития по сравнению с ранее предложенным способом, но и высокую селективность предлагаемого экстрагента по

отношению к литию, что позволит организовать эффективный и высокопроизводительный процесс экстракционного селективного извлечения лития из щелочных растворов, содержащих значительно большие количества (по сравнению с литием) натрия и калия, с высокими величинами коэффициентов разделения ($\beta_{\text{Li/Na}} > 10^3$, $\beta_{\text{Li/K}} > 10^4$).

Формула изобретения

Способ селективного экстракционного извлечения лития из водного щелочного раствора, содержащего хлориды лития, натрия, калия и гидроксид натрия, отличающийся тем, что в качестве экстрагента при экстракционном извлечении используют эквимольный 0,1-0,5 моль/л раствор 2-этилгексилового эфира 2-гидроксибензойной кислоты и фосфиноксидов гексил-октилового ряда в ундекане при концентрации гидроксида натрия в водном щелочном растворе 0,20-0,5 моль/л.