

ВЫБОР ЭФФЕКТИВНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Попов Григорий Васильевич, аспирант, младший научный сотрудник, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, 683002, Российская Федерация, Камчатский край, г. Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе 30, а / я 56, e-mail: himikgrishka666@yandex.ru

Были изучены сорбционные свойства промышленных сорбентов, из растворов Паратунского, Паужетского и Малкинского месторождений Камчатского края. Определены параметры ионного обмена на катионитах (ТОКЕМ-160, AMBERLITE IR-120) в статических условиях. Построены изотермы сорбции и определены количественные характеристики. Представлен сравнительный анализ зависимости извлечения ионов лития от типа сорбента. Построены селективные ряды извлечения катионов для ионообменных смол, являющиеся существенным показателем при извлечении лития из водных растворов с очень низким содержанием по сравнению с другими щелочными и щелочноземельными металлами.

Ключевые слова: литий, катиониты, извлечение, геотермальный теплоноситель, геотермальное месторождение, экологические аспекты, ионный обмен, Камчатский край, лиотропный ряд, сорбция, комплексная переработка

SELECTING EFFECTIVE SORBENT FOR EXTRACTION LITHIUM FROM THE GEOTHERMAL HEATER

Popov Grigory V., post-graduate student, Junior Researcher, Research Geotechnological Center, Scientific Research Geotechnological Center Far Eastern Branch of Russian Academy Science, 30, p.o. box 56 Severo-Vostochnoe shosse, Petropavlovsk-Kamchatsky, Kamchatka Krai, 683002, Russian Federation, e-mail: himikgrishka666@yandex.ru

Sorption properties of industrial sorbents, from solutions of the Paratunsky, Pauzhetsky and Malkinskoye deposits of the Kamchatka Territory were studied. The parameters of ion exchange on cation exchangers (ТОКЕМ-160, AMBERLITE IR-120) under static conditions are determined. Sorption isotherms are constructed and quantitative characteristics are determined. A comparative analysis of the dependence of lithium ion extraction on the type of sorbent is presented. Selective series of cation extraction for ion-exchange resins have been constructed, which are an important indicator in the extraction of lithium from aqueous solutions with a very low content in comparison with other alkali and alkaline-earth metals.

Keywords: lithium, cation exchangers, extraction, geothermal coolant, geothermal deposit, ecological aspects, ion exchange, Kamchatka Krai, lyotropic series, sorption, complex processing

Геотермальная энергетика перспективная и развивающаяся отрасль энергетики в последние годы, за счет возобновляемых энергетических ресурсов. Увеличение производительности вырабатываемой мощности ведет к росту внимания к экологическим аспектам эксплуатации геотермальных месторождений. Решением экологических проблем, связанных со сбросом отработанного геотермального теплоносителя, может стать комплексная переработка, которая снизит нагрузку на реки и повысит эффективность использования термальных вод. Результаты исследований [1] показали, что в зоне антропогенного влияния значения загрязняющих веществ превышают предельно допустимые концентрации для рыбохозяйственных рек [4]. Для комплексной переработки отработанного теплоносителя хорошо подходят сорбционные способы извлечения [5]. В связи с этим являются актуальными исследования по поиску эффективного сорбента для извлечения полезных компонентов, в частности лития.

Материалы и методы исследований. Для исследований были взяты промышленные катиониты ТОКЕМ-160 и AMBERLITE IR-120. Все ионообменные смолы находились в Н-форме. Массовые доли влаги в исследуемых сорбентах составляли: ТОКЕМ-160 – 47,77 %, AMBERLITE IR-120 – 53,75 %. Сорбент ТОКЕМ-160 обладает высокой химической стабильностью и механической прочностью. AMBERLITE IR-120 – сильноокислотная катионообменная смола промышленной категории. Её основными характеристиками являются превосходная физическая и термическая стабильность, хорошая ионообменная кинетика и высокая обменная ёмкость.

Определение ионов лития проводили высокoeffективной жидкостной хроматографией. Извлечение лития осуществлялось в статических условиях при температуре –21 °С и постоянном перемешивании. Навеску сорбента (4 г) заливали раствором, при соотношении сорбент: раствор = 1 : 50 для гидротермального сырья Паратунского и Паужетского месторождений, а для растворов Малкинского месторождения использовали навеску сорбента (10 г) с соотношением Т :

$J = 1 : 20$. Для определения параметров ионного обмена отбирали аликвоты (1 мл) через определенные промежутки времени. Статическую обменную емкость рассчитывали по формуле:

$$COE = \frac{m_{\text{сорб}}}{m}$$

$$m_{\text{сорб}} = V_0(C_0 - C_t) - V_{\text{ал}}(C_1 + C_2 + C_t),$$

где COE – статическая обменная емкость, мг / г; C_0 и $C_1...C_t$ – исходная и текущая концентрация вещества в растворе, мг / л; V_0 – исходный объем раствора, л; $V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты, л; $m_{\text{сорб}}$ – масса вещества в сорбенте, мг; m – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов лития рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \, \%.$$

Результаты и их обсуждение. В таблице 1–3 представлены параметры ионного обмена для сорбентов из растворов Паратунского, Паужетского и Малкинского месторождений.

Таблица 1

Параметры ионного обмена из раствора Паратунского месторождения

Катионит / Ионы		Литий	Калий	Натрий	Кальций
C_0 , мг/л		0,74	8,74	243,00	98,90
ТОКЕМ-160	C_t , мг / л	0,18	0,79	64,00	2,00
	COE, мг / г	0,03	0,39	8,95	4,85
	E, %	75,68	90,96	73,66	97,98
AMBERLITE IR-120	C_t , мг / л	0,22	1,39	65,00	2,00
	COE, мг / г	0,03	0,36	8,90	4,85
	E, %	70,27	84,10	73,25	97,98

Таблица 2

Параметры ионного обмена из раствора Паужетского месторождения

Катионит / Ионы		Литий	Калий	Натрий	Кальций
C_0 , мг/л		3,07	93,00	970,00	51,50
ТОКЕМ-160	C_t , мг/л	1,08	27,40	446,00	5,90
	COE, мг/г	0,10	3,16	26,23	2,23
	E, %	64,82	70,54	54,02	88,54
AMBERLITE IR-120	C_t , мг/л	1,15	27,80	466,00	5,90
	COE, мг/г	0,09	3,14	25,20	2,22
	E, %	62,54	70,11	51,96	88,54

Таблица 3

Параметры ионного обмена из раствора Малкинского месторождения

Катионит / Ионы		Литий	Калий	Натрий	Кальций	Магний
C_0 , мг/л		16,10	151,00	3730,00	325,00	119,00
ТОКЕМ-160	C_t , мг/л	9,20	61,00	2465,00	10,00	5,50
	COE, мг/г	0,13	1,71	25,30	6,19	2,22
	E, %	42,86	59,60	33,91	96,92	95,38
AMBERLITE IR-120	C_t , мг/л	8,30	59,00	2556,00	9,00	6,20
	COE, мг/г	0,15	1,73	23,48	6,25	2,20
	E, %	48,45	60,93	31,47	97,23	94,79

Из таблицы видно, что наибольшей COE по отношению к ионам лития обладает промышленный сорбент ТОКЕМ-160. Однако в растворах Малкинского месторождения наблюдается обратная зависимость, и наибольшей сорбционной емкостью обладает зарубежный катионит.

В гидроминеральном сырье Малкинского месторождения присутствуют растворимые газы, и наблюдается газовыделение при взаимодействии с сорбентом в первые часы сорбции. В исходном растворе Малкинского месторождения присутствуют взвеси, и имеется мутность воды. После сорбции происходит осветление раствора. При использовании AMBERLITE IR-120 происходило изменение цвета раствора до розового оттенка во всех растворах.

Из полученных экспериментальных данных следует, что сорбционное равновесие в исследуемых растворах составляет ~ 3 часа (рис.).

Из изотерм сорбции лития видно, что на первом участке наблюдается резкое понижение концентрации, что свидетельствует о резком наполнении смолы. Это подтверждается резким

падением pH до кислой среды (табл. 4) в течение первых минут взаимодействия катионитов с раствором.

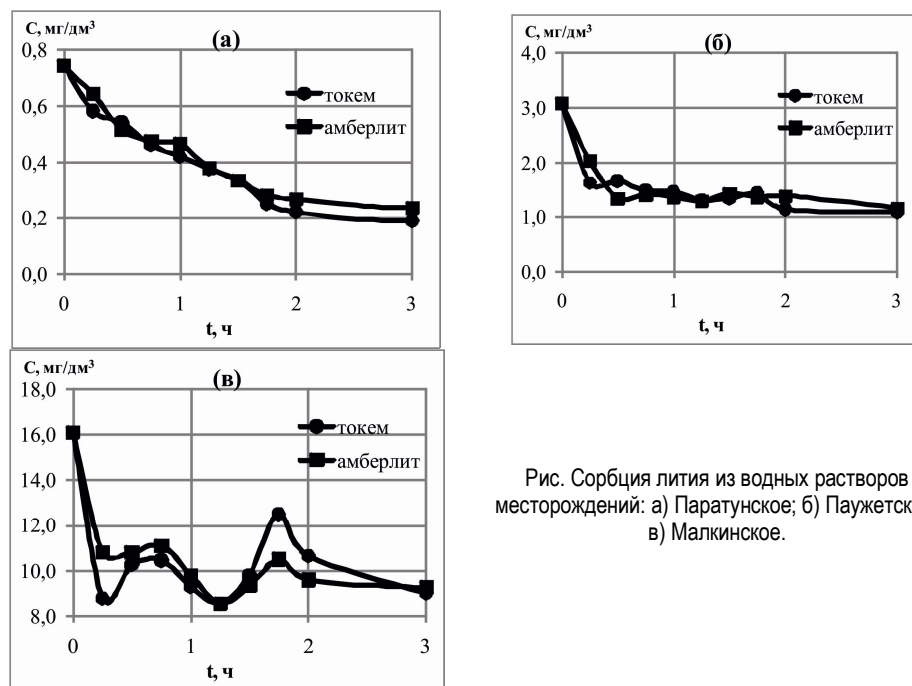


Рис. Сорбция лития из водных растворов месторождений: а) Паратунское; б) Паужетское; в) Малкинское.

Было выявлено влияние ионов щелочных и щелочноземельных металлов на извлечение ионов лития. Присутствие ионов натрия и калия снижает сорбцию ионов лития. Величина статической обменной емкости в отношении катионов образует ряд $Li^+ \ll K^+ < Ca^{2+} \ll Na^+$ для гидротермального сырья Паратунского месторождения, $Li^+ \ll K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} \ll Na^+$ – для растворов Малкинского месторождения, а вот для растворов Паужетского месторождения образуется ряд $Li^+ \ll Ca^{2+} < K^+ \ll Na^+$. Максимальная статическая обменная емкость ионов натрия объясняется большей концентрацией в растворе, чем остальных катионов.

Таблица 4

Значения pH растворов до и после ионного обмена (24 ч)

Месторождение	R ($\Sigma C_{щзм} / C_{Li}$)	pH раствора до	pH раствора после	
			ТОКЕМ	AMBERLITE
Паратунское	474	8,42	1,99	1,98
Паужетское	364	8,26	1,59	1,60
Малкинское	270	6,60	2,34	4,22

Перспективным гидроминеральным сырьем лития считаются источники с содержанием $R = 3 - 24$ ($R = \Sigma C_{щзм} / C_{Li}$) [6]. Растворы с $R > 24$ могут быть переработаны только с предварительной очисткой от металлов, препятствующих извлечению лития.

В составе гидротермального теплоносителя Паужетского и Паратунского месторождений содержания Mg менее 0,5 мг / л, следовательно, исключаются дополнительные финансовые затраты на очистку растворов от ионов магния. Осаждение ионов кальция производится с помощью добавления к раствору соды. Очистку от натрия и калия в хлоридно-натриевых растворах проводят с помощью добавления фтористого аммония или комбинированием сильнокислотного катионита с анионитом [2, 3].

Выводы. Наилучшими сорбционными способностями обладает отечественный промышленный сорбент ТОКЕМ–160. Использование катионообменной смолы фирмы ТОКЕМ в качестве сорбента способствует решению вопросов защиты окружающей среды при комплексной переработке отработанного геотермального теплоносителя.

Извлечение лития из Паужетского и Паратунского геотермальных растворов следует проводить различными селективными методами сорбции или осаждением лития, с предварительным удалением ионов кальция, калия и натрия.

Для полного раскрытия сорбционного процесса извлечения лития следует рассмотреть процесс в динамических условиях.

Список литературы

1. Веселко А. Ю. К вопросу о воздействии отработанного теплоносителя Паужетского и Паратунского геотермального месторождения на поверхностные водотоки / А. Ю. Веселко, Г. В. Попов // Горный информационно-аналитический бюллетень «Камчатка – 6». – 2017. – № 12 (специальный выпуск 35). – С. 23–31.
2. Вольдман Г. М. Теория гидрометаллургических процессов: Учеб. пособие для вузов / Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва: Интермет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
3. Ганяев В. П. Извлечение лития из геотермальных вод нефтяных месторождений / В. П. Ганяев, Т. И. Латышева, Л. И. Андрианова // Нефть и газ. – 2012. – № 4. – С. 110–113.
4. Pashkevich R. I. On environmental aspects of geothermal development. Geothermal Resources Council / R. I. Pashkevich. – September 29 – October 2 1996. – Vol. 20. – P. 241–243.
5. Попов Г. В. Технологии извлечения лития из геотермальных теплоносителей / Г. В. Попов // Горный информационно-аналитический бюллетень «Камчатка – 6». – 2017. – № 12 (специальный выпуск 35). – С. 351–358.
6. Рябцев А. Д. Гидроминеральное сырьё – неисчерпаемый источник лития в XXI веке / А. Д. Рябцев // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307, № 7. – С. 64–70.

References

1. Veselko A. Yu., Popov G. V. K voprosu o vozdeystvii otrabotannogo teponositelya Pauzhetskogo i Paratunskogo geotermalnogo mestorozhdeniya na poverkhnostnye vodotoki [On the impact of the spent coolant on the Pauzhetsky and Paratunsky geothermal deposits on surface watercourses]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten «Kamchatka – 6»* [Mining Information and Analytical Bulletin "Kamchatka – 6"], 2017, no. 12 (special issue 35), pp. 23–31.
2. Voldman G. M., Zelikman A. N. *Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov* [Theory of hydrometallurgical processes: Proc. manual for universities]. 4th ed., rev. and add. Moscow, Internet Inzhiniring Publ., 2003. 464 p.
3. Ganyaev V. P., Latysheva T. I., Andrianova L. I. Izvlechenie litiya iz geotermalnykh vod neftyanykh mestorozhdeniy [Extraction of lithium from geothermal waters of oil fields]. *Neft i gaz* [Oil and Gas], 2012, no. 4, pp. 110–113.
4. Pashkevich R. I. On environmental aspects of geothermal development. *Geothermal Resources Council*, September 29 – October 2 1996, vol. 20, pp. 241–243.
5. Popov G. V. Tekhnologii izvlecheniya litiya iz geotermalnykh teponositeley [Technologies of lithium extraction from geothermal coolants]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten «Kamchatka – 6»* [Mining Information and Analytical Bulletin "Kamchatka – 6"], 2017, no. 12 (special issue 35), pp. 351–358.
6. Ryabtsev A. D. Gidromineralnoe syre – neischerpaemyy istochnik litiya v XXI veke [Hydromineral raw materials - an inexhaustible source of lithium in the twenty-first century]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of the Tomsk Polytechnic University], 2004, vol. 307, no. 7, pp. 64–70.