



УДК 66.081.3+544.723.2

Исследование сорбции лития катионитом КУ-2-8 из модельных растворов, имитирующих геотермальные теплоносители в динамическом режиме

Т.П.БЕЛОВА[✉], Т.И.РАТЧИНА

Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, Россия

Извлечение химических соединений из гидроминерального сырья на сегодняшний день является перспективной задачей. Геотермальные месторождения в Камчатском крае нужно рассматривать как возможные источники соединений лития, бора и других химических соединений. Их экономическая эффективность обусловлена комплексностью использования ресурсов геотермальных теплоносителей. В статье приводятся данные, полученные в результате экспериментальных исследований сорбции лития катионитом КУ-2-8 из модельных растворов, имитирующих геотермальные теплоносители в динамическом режиме. Показано, что в первой фазе сорбции в результате ионного обмена происходит поглощение ионов лития и натрия водородной формой катионита вплоть до степени насыщения катионита на 78 %. После чего наблюдается вытеснение ионов лития ионами натрия. При этом получены промежуточные растворы, в которых мольное соотношение Li/Na в 80 раз больше по сравнению с исходным раствором. Для разделения натрия и лития предлагается использовать литиевую форму катионита, полученную с использованием части концентрата хлорида лития. Разделение происходит за счет вытеснения ионов лития ионами натрия. Элюат имеет мольное соотношение Li/Na = 10,4. Регенерацию проводят 1 н соляной кислотой, при этом коэффициент концентрирования хлорида натрия равен трем.

Ключевые слова: комплексное использование; геотермальные теплоносители; извлечение ценных компонентов; литий; сорбция; ионный обмен; обменная емкость

Как цитировать эту статью: Белова Т.П. Исследование сорбции лития катионитом КУ-2-8 из модельных растворов, имитирующих геотермальные теплоносители в динамическом режиме / Т.П.Белова, Т.И.Ратчина // Записки Горного института. 2020. Т. 242. С. 197-201. DOI: 10.31897/PMI.2020.2.197

Введение. В Камчатском крае перспективным направлением горно-добывающей промышленности является извлечение лития из геотермальных теплоносителей. Рассматривая геотермальные месторождения как возможные источники лития, следует иметь в виду, что извлечение лития и других редких щелочных металлов является побочным при производстве геотермальной электроэнергии, а следовательно экономически эффективным за счет комплексности использования энергетических и минеральных ресурсов [3, 4, 10]. Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук ведет исследования по разработке технологических схем извлечения лития из геотермальных теплоносителей [3-5, 8-10]. Извлечению лития обычно препятствуют щелочноземельные металлы, имеются сведения по извлечению лития из рассолов, содержащих высокие концентрации магния [11, 12] и тяжелых металлов [13]. Описано [11] применение в качестве сорбентов Amberlite IR-120, молекулярного сита 13X, алюмосиликата МСМ-41 и активированных углей для извлечения лития из растворов. Отмечается, что в условиях эксперимента лучшие результаты получены для Amberlite IR-120, молекулярного сита 13X, сорбционная емкость по литию составила 20-25 мг/г. Для извлечения лития из морской воды предложен синтезированный сорбент НМnО [14], а максимально достигнутая сорбционная емкость составила 15,2 и 11,9 мг/г из модельного раствора и морской воды соответственно. Преимуществом техногенных растворов Паужетской и Мутновской геотермальных станций является низкое содержание щелочноземельных элементов, а недостатком – высокое содержание ионов натрия и ортокремневой кислоты. Кремниевую кислоту удаляют с помощью электродиализа [1] или мембранным концентрированием [2], затем извлекают литий сорбционным методом. Ионы натрия оказывают конкурирующее действие на сорбцию лития. На основании проведенных ранее исследований установлено, что для концентрирования лития из гидроминерального сырья можно использовать сорбенты, полученные направленной модификацией кремнезема, извлеченного из сепарата Мутновской ГеоЭС и цеолитов Ягоднинского месторождения Камчатского края [8-10]. Предложенная схема дает возможность в результате десорбции соляной кислотой повысить концентрацию ионов лития, снизить мольное соотношение $(Na^+ + K^+)/Li^+$, но

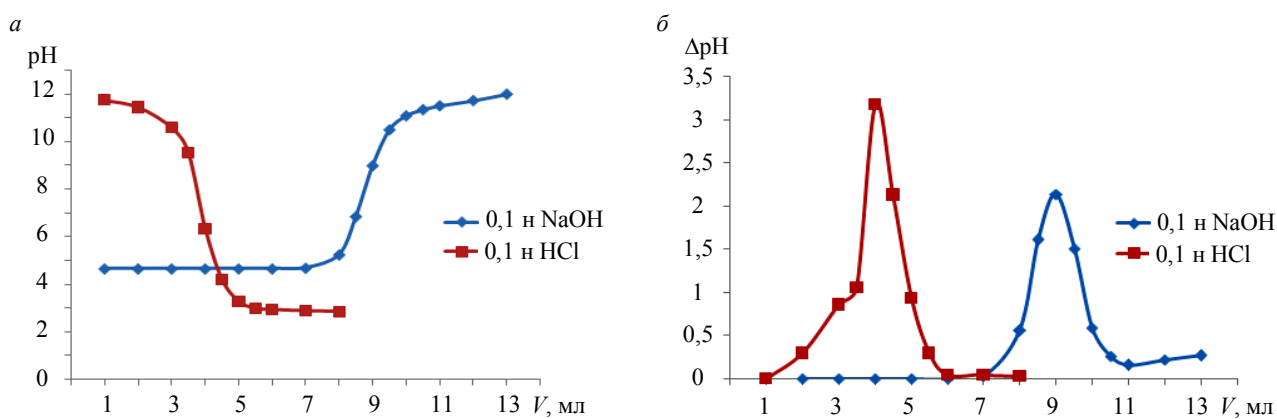


Рис. 1. Кривые титрования Н-формы катионита КУ-2-8 гидроксидом натрия и соляной кислотой: а – интегральная форма; б – дифференциальная форма

не позволяет разделить литий и натрий. Целью настоящей работы является исследование возможности разделения лития и натрия с использованием промышленных катионитов.

Материалы и методы. В качестве сорбента использовали промышленный сильнокислотный катионит КУ-2-8, который представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола, содержащий сульфогруппы, связанные с бензольным ядром. Для исследования процессов сорбции, при взаимном присутствии лития и натрия были приготовлены колонки с катионитом КУ-2-8 в двух различных формах – две колонки в водородной и одна в литиевой форме.

Модельные растворы готовили, растворяя в дистиллированной воде хлорид лития $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч) и хлорид натрия NaCl (х.ч). Для доведения pH до нужного уровня использовали гидроксид натрия NaOH (х.ч). Всего было приготовлено два модельных раствора, различающихся содержанием ионов лития и натрия в пять раз, и имеющих одинаковое значение pH 8,5 ед., соответствующее значению pH техногенного раствора.

Через колонки с высотой слоя 200 мм и диаметром 10 мм методом нисходящего потока пропускали растворы со скоростью 1 мл/мин. На выходе из колонок контролировали содержание ионов лития, ионов натрия и pH раствора.

Химический анализ элюатов проводили методом ионной хроматографии на жидкостном хроматографе LC-20 (Shimadzu) с использованием хроматографической колонки Shodex IC YK-421 (Япония), в качестве элюэнта использовали смесь, содержащую 5 ммоль/л винной кислоты, 1 ммоль/л дипиколиновой кислоты, 24 ммоль/л борной кислоты, с использованием кондуктометрического детектора.

Результаты и обсуждение. Для установления количества обменных центров катионита было проведено потенциометрическое титрование раствором NaOH . Для этого к навеске катионита в водородной форме добавили 30 мл дистиллированной воды. При этом pH раствора оказался равным 4,85 ед. pH, что соответствует концентрации ионов водорода $1,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. С учетом навески смолы и объема добавленной дистиллированной воды концентрация обменных центров в катионите составляет $8,4 \cdot 10^{-7}$ моль/г. Далее из бюретки добавляли 0,1 н раствор гидроксида натрия и фиксировали значения pH. Затем к этой же системе добавляли 0,1 н раствор соляной кислоты для нейтрализации избыточного количества гидроксида натрия и перевода катионита в Н-форму, кривые титрования приведены на рис.1. Катионит КУ-2-8 имеет гелевую структуру, эффективный размер зерен сферической формы 0,4-0,55 мм.

По дифференциальной форме кривой установлены точки эквивалентности. Отмечается, что при титровании гидроксидом натрия в точке эквивалентности получено значение 1,8 ммоль/г, это практически соответствует заявленной производителем сорбционной емкости катионита, равной 1,9 ммоль/г. При титровании соляной кислотой нейтрализуется лишь та часть добавленного гидроксида натрия, который был в избытке, и некоторая его часть, находящаяся на поверхности сферических гранул. Таким образом, полную регенерацию смолы КУ-2-8 невозможно провести 0,1 н раствором соляной кислоты.



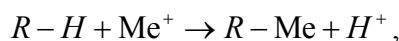
Сорбцию лития и натрия различными формами катионита КУ-2-8 проводили из модельных растворов со следующим составом:

Номер раствора	C(Li ⁺), моль/л	C(Na ⁺), моль/л	Ионная сила I, моль/г	Коэффициент активности γ(±)	pH
1	0,00049	0,0347	0,0352	0,838	8,5
2	0,00246	0,174	0,1765	0,736	8,5

Через первую колонку с загрузкой катионита КУ-2-8 в Н-форме пропускали раствор 1, его состав имитирует состав техногенного раствора Паужетской ГеоЭС:

Компоненты	Содержание, мг/л	Содержание, ммоль/л
pH _s (ед. pH)		8,32
Li	3,10	0,447
K ⁺	44,0	1,125
Na ⁺	670	29,143
NH ₄ ⁺	1,0	0,055
Ca ²⁺	46,0	2,295
Mg ²⁺	1,22	0,100
Fe (общее)	0,30	0,016
Σ катионов	763	32,736
Cl ⁻	1078	30,409
HCO ₃ ⁻	12,3	0,202
CO ₃ ²⁻	0,186	0,006
SO ₄ ²⁻	76,8	1,599
H ₃ SiO ₄ ⁻	7,32	0,077
H ₂ BO ₃ ⁻	19,2	0,316
Σ анионов	1194	32,608
H ₃ BO ₃	135	2,183
H ₄ SiO ₄ (общая)	183	1,924
Минерализация	2248	—

На рис.2 представлены выходные кривые сорбции лития и натрия из модельного раствора 1. Проскок ионов лития в элюат наступает при степени заполнения колонки 49 %, при этом через колонку проходит 22 колоночных объема модельного раствора, проскок натрия происходит через 6 колоночных объемов, но его содержание в элюате остается на уровне 1-2 мг/л вплоть до степени заполнения 67 %. Поглощение ионов лития катионитом наблюдали до степени заполнения колонки 73 %, затем литий вытесняется натрием. Ионный обмен происходит по схеме



где $R - H$ – катионит КУ-2-8 в Н-форме; Me^+ – однозарядный катион металла; $R - Me$ – металл в фазе катионита.

Через вторую колонку с катионитом КУ-2-8 в Н-форме пропускали раствор 2, в котором содержание ионов лития и натрия в пять раз больше, чем в растворе 1. Такие растворы могут быть получены концентрированием исходного техногенного раствора, например выпариванием [7].

Выходные кривые динамики сорбции представлены на рис.3. При степени заполнения колонки 42 % концентрация лития достигает его содержания в исходном модельном растворе, после чего продолжает увеличивать-

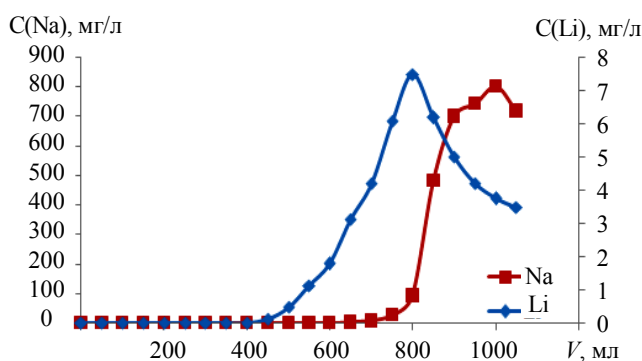


Рис.2. Динамика сорбции лития из модельного раствора 1

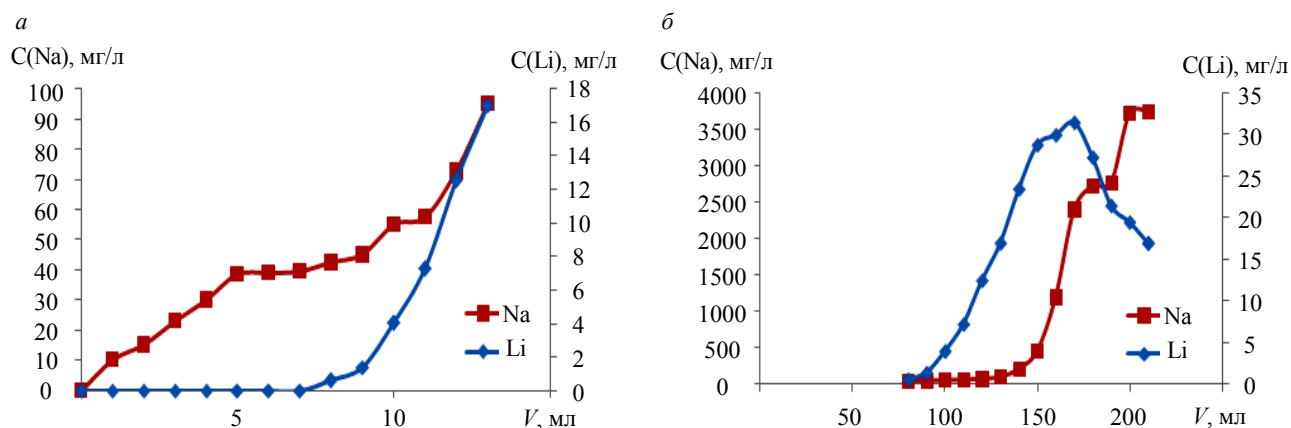


Рис.3. Динамика сорбции лития и натрия из модельного раствора 2 водородной формой катионита КУ-2-8: а – выходные кривые при степенях заполнения сорбента от начала сорбции до 78 %; б – от 42 % до полного насыщения

ся за счет конкурирующей сорбции и вытеснения ионами натрия. Максимальное содержание лития в элюате 30,2 мг/л достигается при степени заполнения катионита 95,3 %, затем плавно снижается. В результате на фазе сорбции получено 90 мл элюата с мольным соотношением $Li/Na = 1,12$, в то время как в исходном модельном растворе это соотношение составляет 0,014. При увеличении объема раствора до 100 мл мольное соотношение Li/Na снижается на 26,3 % и становится равным 0,83. В выделенную фазу элюата на этапе сорбции из колонки извлекается лишь 30 % поглощенного катионитом лития, тем не менее предлагаемый путь переработки техногенных растворов можно рекомендовать для увеличения мольного соотношения щелочных металлов лития и натрия в промежуточных растворах. Регенерацию колонки следует проводить в два этапа:

- раствором хлорида натрия в концентрациях больших или равных его содержанию в техногенном растворе;
- 1 н раствором соляной кислоты для перевода катионита в водородную форму.

Третья колонка была подготовлена следующим образом: сначала катионит был переведен в водородную форму, затем через него пропускали раствор хлорида лития до равенства концентраций на входе и выходе. При этом обменная емкость катионита реализовалась лишь на 56 %, емкость КУ-2-8 по литию из индивидуального раствора составила 1,06 ммоль/г. При пропускании через колонку модельного раствора 2 наблюдали вытеснение ионов лития и ионов водорода ионами натрия (рис.4).

Регенерацию колонки следует проводить в три этапа: сначала колонку промывают раствором хлорида натрия для вытеснения остаточного количества ионов лития, затем переводят в водородную форму, далее переводят в литиевую форму, используя часть полученного концентрата в виде раствора хлорида лития. Предложенная схема переработки позволит увеличить мольное соотношение Li/Na до 10,4. Таким образом, разделение натрия и лития проходит в фазе сорбции. В ходе регенерации будет получено два раствора. Первый раствор получается при вытеснении остаточного количества лития из колонки хлоридом натрия, второй – при переводе катионита из натриевой формы в литиевую.

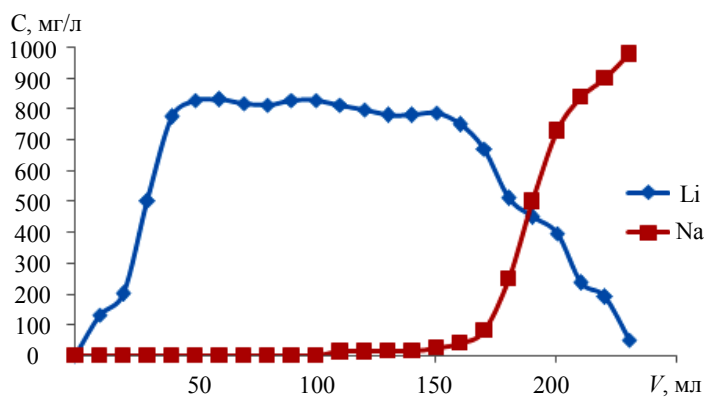


Рис.4. Динамика сорбции лития и натрия из модельного раствора 2 литиевой формой сорбента

Первый раствор необходимо возвращать в технологический цикл, с целью сокращения потерь ценных компонентов. Во втором растворе отмечена концентрация хлорида натрия в три раза большая по отношению к исходному, из него можно выделить черновой продукт $NaCl$.



Заключение. Промышленный катионит КУ-2-8 может быть использован для переработки техногенных растворов геотермальных станций для извлечения лития и других щелочных металлов.

При сорбции водородной формой катионита уже в фазе сорбции происходит увеличение мольного соотношения Li/Na в 80 раз по сравнению с исходным раствором.

При использовании литиевой формы катионита удается получить растворы, в которых мольное соотношение Li/Na = 10,4.

При регенерации катионита происходит увеличение концентрации хлорида натрия как минимум в три раза от исходного, который частично используется для вытеснения остаточного лития из сорбционной колонны. Для регенерации катионита из водородной формы в литиевую используется часть полученного концентрата в виде хлорида лития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белова Т.П. Использование сорбционных методов для очистки отработанных термальных вод // Естественные и технические науки. 2013. № 6 (68). С. 212-216.
2. Горев Д.С. Получение золя наночастиц SiO₂ из гидротермальных растворов / Д.С.Горев, В.В.Потапов // Современные наукоемкие технологии. 2018. № 6. С. 62-68.
3. Пашкевич Р.И. Термогидродинамическое моделирование Мугновского месторождения парогидротерм / Р.И.Пашкевич, И.И.Чернев, А.В.Шадрин // Разведка и охрана недр. 2009. № 7. С. 37-43.
4. Повышение эффективности работы геотермальных электростанций / А.С.Латкин, Б.Е.Паршин, Т.П.Белова, О.Л.Басманов, М.Л.Безотечество // Электрические станции. 2009. № 6. С. 42-48.
5. Попов Г.В. Кинетика ионного обмена лития из растворов в статических условиях / Г.В.Попов, Р.И.Пашкевич // Башкирский химический журнал. 2018. Т. 25. № 4. С. 46-49.
6. Шулюпин А.Н. Проблемы и перспективы освоения геотермальных ресурсов Камчатки / А.Н.Шулюпин, И.И.Чернев // Георесурсы. 2012. 1(43). С. 19-21.
7. Шулюпин А.Н. Устойчивость режима работы добычной скважины на месторождении парогидротерм // Записки горного института. 2015. Т. 215. С. 57-63.
8. Belova T.P. Adsorption of metal ions by sorbents composed of marine alga *Saccharina bongardiana* and poriferous aluminosilicates / T.P.Belova, O.N.Selivanova // Journal of Environmental Science and Engineering. 2012. Vol. 1. Iss. 4. P. 514-521.
9. Belova T.P. Experimental studies in the sorptive extraction of boron and lithium from thermal waters // Journal of Volcanology and Seismology. 2017. Vol. 11. Iss. 2. P. 136-142. DOI: 10.1134/S07420463170.20026
10. Belova T.P. Lithium recovery from separate of Pauzhetskaya geothermal station by sorbents on the basis of modified silicates and aluminosilicates of the deposits of Kamchatka krai / T.P.Belova, T.I.Ratchina, L.S.Ershova; IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: 2nd International Geothermal Conference, 4-7 September 2018, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russian Federation. 2019. Vol. 249. 012032.
11. Lithium recovery from aqueous solution by sorption/desorption / J.Lemaire, L.Svecova, F.Lagallarde, R.Laucournet, P.Thivel // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 143. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.11.006
12. Extraction of lithium from salt lake brine containing borate anion and high concentration of magnesium / W.Xiang, S.Liang, Z.Zhou, W.Qin, W.Fei // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 166. P. 9-15. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.08.005
13. Recovery of metals from stimulant spent lithium-ion battery as organophosphonate coordination polymers in aqueous media / E.Perez, M-L.Andre, R.N.Amador, F.Hyvrrard, J.Borrini, M.Carboni, D.Meyer // Journal of Hazardous Material. 2016. Vol. 317. P. 617-621. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.06.032
14. Park H. Lithium sorption properties of HMnO in seawater and wastewater / H.Park, N.Singhal, E.H.Jho // Water Research. 2015. Vol. 87. P. 320-327. DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.032

Авторы: Т.П.Белова, канд. техн. наук, доцент, ведущий научный сотрудник, tpbel@yandex.ru (Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, Россия), Т.И.Ратчина, аспирант, ведущий инженер, nigtс@nigtс.ru (Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, Россия).

Статья поступила в редакцию 11.07.2019.

Статья принята к публикации 09.12.2019.