УДК 664.765

Е.Ю.ВОРОНИНА, Е.В.ЗЕЛИНСКАЯ
Иркутский государственный технический университет

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОМИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Определены зависимости температуры замерзания рассолов от их плотности и минерализации для различных по составу соленых вод. Изучена кинетика выделения щелочных и щелочно-земельных металлов из замороженной фазы рассолов. Установлены оптимальные условия выделения металлов из рассолов методом вымораживания.

Relations of brines freezing temperature from their density and mineralization are defined. Kinetics of alkaline and alkaline-earth extraction from frozen brine phase is explored. Optimum conductions for metals extraction from brines are determined by freezing method.

Освоение нетрадиционных видов полезных ископаемых – актуальная задача современности. Подземные промышленные воды являются одним из таких сырьевых источников. Прогнозно-экономические показатели потребления различных металлов и их солей в народном хозяйстве, наличие промышленно ценных компонентов в подземных водах и рассолах обуславливают значительный интерес к этому виду природного сырья [2].

К числу многообразных методов опреснения соленых вод относится вымораживание. Понижение температуры воды приводит к последовательному выпадению в осадок следующих солей: $CaCO_3$, Na_2SO_4, NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ соответственно при температуре: –2; –8,2; –22,6; –36; –55 °С [3]. Действие различных ионов на структуру воды можно суммировать следующим образом [4]: ионы, понижающие структурную температуру (*положительная гидратация*), – $Mg^{2+} > Y^{+} > Ca^{2+} > Na^{+}$; $OH^{-} > F^{-}$; ионы, повышающие структурную температуру (*отрицательная гидратация*), – $K^{+} > Rb^{+} > Cs^{+}$; $ClO_4^{-} > Br^{-} > NO_3^{-} > Cl^{-}$. При изменении температуры может происходить инверсия типа гидратации ионов (положительно гидратированный ион становится отрицательно гидратированным и наоборот), поэтому необходимо исследовать это явление в рассолах при замораживании растворов.

Нами были проведены исследования по изучению рассолов, вскрываемых при отработке Коршуновского месторождения – КГОК и трубки «Удачная» – УГОК с целью извлечения из них щелочных и щелочно-земельных металлов (см. таблицу).

Концентрация основных элементов в исходных рассолах, мг/дм^3

Месторождение	Na	K	Li	Ca	Sr
КГОК	66000	250	2	1700	94
УГОК	5500	450	70	68150	595

Рассолы Коршуновского ГОКа представлены в основном хлоридно-натриевым типом, а рассолы трубки «Удачная» – хлоридно-кальциевым. Рассолы содержат элементы как понижающие структурную температуру раствора (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Na^{+}, Li^{+}), так и повышающие ее (K^{+}, Rb^{+}, Cl^{-}, Br^{-}).

Важным этапом в изучении свойств рассолов при понижении температуры является определение температуры замерзания. Нами проведена аппроксимация экспериментальных данных [1] по определению температуры замерзания по плотности и по минерализации исходного раствора с учетом компонентного состава. Формула Здановского для определения температуры замер-

зания по плотности воды в растворе в случае высокоминерализованных растворов оказалась некорректной, поскольку получаются такие значения температуры замерзания, которые не соответствуют экспериментальным результатам. Зависимости температуры замерзания от разных факторов выглядят следующим образом:

• зависимость температуры замерзания раствора от плотности

$$y = -1836{,}9x^2 + 4012{,}3x - 2199{,}6 \ (R^2 = 0{,}997);$$

• зависимость температуры замерзания от минерализации рассола Далдыно-Алакитского алмазоносного района $y = -3 \cdot 10^{-4}x^2 - 0{,}0298x - 0{,}9084$ ($R^2 = 0{,}9991$);

• зависимость температуры замерзания от минерализации раствора поваренной соли:

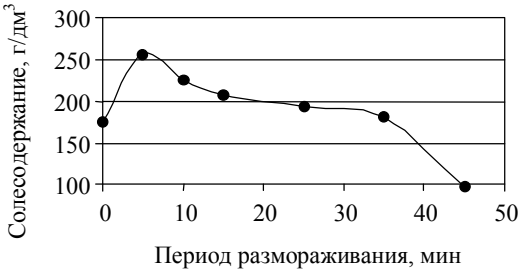
$$y = 8 \cdot 10^{-5}x^2 - 0{,}0945x + 1{,}0595 \ (R^2 = 0{,}9844);$$

• зависимость температуры замерзания морской воды от минерализации

$$y = -2 \cdot 10^{-4}x^2 - 0{,}0481x - 0{,}8979 \ (R^2 = 0{,}9882).$$

Следовательно, для различных по генетическому типу минерализованных вод, а также соленых вод разного компонентного состава следует применять индивидуальные формулы.

Для вымораживания нами были взяты рассолы Коршуновского и Удачнинского горно-обогатительных комбинатов. Пробы вымораживали при температуре –25 °С в течение 12 ч. В незамерзшей части рассола определяли концентрацию щелочных и щелочно-земельных элементов и общее солесодержание раствора. Лед размораживали при комнатной температуре ($t = 20$ °С), отбирая пробы оттаивающего льда через определенные промежутки времени и определяя концентрацию элементов и общее солесодержание в них. Кинетика изменения общей минерализации в оттаивающем льду представлена на рисунке. Объем незамерзшей части рассола КГОКа составил 78 мл, замерзшей – 20 мл; для УГОКа соответственно 25 и 73 мл. В незамерзшей части рассола КГОКа сконцентрировались натрий



Кривая размораживания рассола УГОКа, разбавленного в три раза

и литий, в меньшей степени в эту часть оказался вовлечен калий. Для рассола УГОКа в незамерзшей части в большей степени остались натрий, калий и стронций. Сравнение рассолов КГОКа и УГОКа показало, что при замораживании рассола КГОКа основной составляющий его катион натрия концентрируется в незамерзшей части, а для рассола УГОКа наоборот – основной катион кальция вовлекается в большей степени в ледяную часть.

Нами проанализирована интенсивность выделения металлов при оттаивании льда. Для рассола КГОКа извлечение элементов достигает максимума на 5-й минуте оттаивания, для рассола УГОКа – на 10-й минуте, исключение составляет лишь кальций, максимум извлечения которого приходится на 25-ю минуту оттаивания. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования метода вымораживания для выделения солей из рассолов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Интеграция», проект Б0009 и гранта Минобразования (единый заказ-наряд) № 1.2.04.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеев С.В.* Криогенез подземных вод и горных пород. Новосибирск, 2000. 150 с.

2. *Леонов С.Б.* Гидроминеральное сырье и проблемы его переработки / С.Б.Леонов, Е.В.Зелинская, О.И.Горбунова. Иркутск, 1999. 120 с.

3. *Пилипенко А.Т.* Комплексная переработка минерализованных вод / А.Т.Пилипенко, И.Г.Вахнин, И.Т.Гороновский. Киев, 1984. 284 с.

4. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957. 182 с.