

УДК 66.081.312.32 + 543.33+544

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ ЛИТИЯ ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ

Г.В.Попов

Научно-исследовательский геологический центр
Дальневосточного отделения Российской академии наук

Геотермальные воды могут быть использованы в качестве источника экологически чистой энергии и в то же время могут стать потенциальным сырьем для извлечения ценных компонентов, в частности лития, рубидия, мышьяка, бора, цезия и др. Комплексное использование минерального состава отработанного теплоносителя перспективное направление в освоении геотермальной энергии Камчатского края. Целью работы было исследование сорбционной способности органических сорбентов ТОКЕМ–200 и AMBERLITE IR-120 по отношению к катионам из отработанного теплоносителя в статических условиях. Построены зависимости сорбции щелочных и щелочноземельных металлов из термальной воды от времени контакта фаз. Получены кинетические кривые изменения сорбционной емкости сорбентов во времени. Показана перспективность использования этих материалов в качестве сорбентов для извлечения лития из геотермального теплоносителя месторождений парогидротерм Камчатского края.

Ключевые слова: статика, литий, извлечение, геотермальный теплоноситель, сорбция.

DOI 10.26456/vtchem2019.1.24

Геотермальные воды обладают запасом минеральных компонентов в своем составе. Продуктивные элементы (литий, магний, калий, бор и др.) имеют стратегический интерес для развития экономики. Извлечение ценных компонентов, в том числе лития, является перспективным направлением в освоении геотермальных ресурсов Камчатского края.

На сегодняшний день литий играет огромную роль в промышленности, он является химическим сырьем для электрической энергии. Развитие электромобилей и портативных электрических устройств привело к росту потребления лития в последние годы [1]. С истощением минерально-сырьевой базы, увеличением спроса, вопросами защиты окружающей среды извлечение лития из гидроминерального сырья является актуальным вопросом [1-11]. На перспективность использования геотермальных ресурсов указывалось в ряде публикаций последних лет [1–14].

Исследования по извлечению ионов лития из растворов термальных вод сосредоточены на экстракции растворителем, сорбции и мембранных методах. В Японии исследовали экстракцию щелочных и щелочноземельных металлов (Li, Na, K, Mg, Ca) горячего источника в Oita [2]. В качестве экстрагентов использовали фосфорорганические соединения типа ди-2-этилгексилфосфорная кислота (D₂EHPA) или 2-этилгексил-фосфорной кислоты 2-этилгексилового эфира (МЕНРА). В Индонезии применяли метод адсорбции на оксидах литий-марганца из раствора Lumpung Sidoarjo (Lusi), с концентрацией лития 5,81 мг/л [3]. Сорбционная емкость в исследованиях составила 6,6 мг/г.

Раствор с геотермальной станции Wairakei, Новая Зеландия обрабатывался в лаборатории методом электродиализа [4]. Содержания лития в растворе – 13 мг/л. В работе применялись специальные анионные и катионные мембраны компании PCCell. В экспериментальных исследованиях [5] рассматривали новый гибридный метод емкостной деионизации. Авторы использовали литий избирательный катод и анод из активированного угля. Примененный метод показывал высокую адсорбционную способность 800 мг/г и степень извлечения 73%. Исследования проводили из геотермальной воды с минерализацией 2,3–2,5 г/л и содержанием лития 15 мг/л.

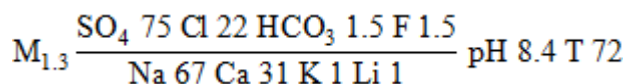
Геотермальный раствор месторождения Rabka-Zdroj, южной части Польши, с содержанием ионов лития 10 мг/л, использовали в качестве рабочей жидкости в экспериментах [6]. Исследования велись на природных и синтетических цеолитах с полиакриловой кислотой. На селективность к катионам лития катионообменной смолы антимоноата титана (IV) (TiSbA) указывали авторы [7]. Промышленная добыча лития производилась на заводе компании «Symbol Materials» в Калифорнии [8]. Метод ионного обмена в сочетании с магнетитом и λ -MnO₂ был исследован в работе [9]. Пробы воды были предоставлены геотермальной компанией Измир, Турция. Геотермальная вода содержала 1,17 мг/л лития, 753 мг/л натрия, калия – 43,7 мг/л, кальция – 24,8 мг/л и магния 17,7 мг/л, pH раствора – 7,44. Основные анионы, мг/л: сульфаты – 234, хлориды – 289 и карбонаты – 552. В Японии из геотермальной воды Hatchobaru в Кюсю извлекали катионы лития, используя соли алюминия [10]. Концентрации лития в растворе – 10 мг/л.

Среди этих методов сорбция привлекает все большее внимание из-за своей сравнительно низкой стоимости и простоты эксплуатации технологического процесса [1–11]. Достоинством сорбционного метода является возможность извлечения при низких концентрациях в растворе. В данной работе использовали теплоноситель Паужетского и Верхне-Паратунского месторождений парогидротерм. Содержания катионов лития равнялись 3,1 мг/л и 0,7 мг/л соответственно.

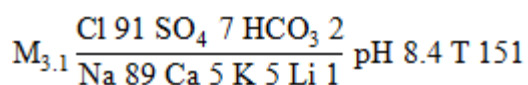
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились с использованием геотермальной воды с высокой минерализацией: Верхне-Паратунское месторождение – 1,2 г/л и Паужетское месторождение – 2,3 г/л [12, 13].

Теплоноситель Верхне-Паратунского месторождения (скважина 88) принадлежит к группе сульфатно-хлоридная, кальциево-натриевая, умеренно кремнистая термальная вода:



Теплоноситель Паужетского месторождения (скважина 103) относится к хлоридно-натриевой группе, высококремнистый раствор:



Приведенные данные [12] показывают, что Паужетские воды, помимо лития, содержат рубидий, цезий и стронций, также широко используемые в новой технике и технологии. Указанные количества литофильных элементов близки к промышленным концентрациям для извлечения из гидроминерального сырья, мг/л: Rb – 0,3; Cs – 0,2; Sr – 0,5. По прогнозным данным [14] эксплуатационные ресурсы Паужетского гидротермального месторождения Камчатского края достигают по соединениям Rb_2CO_3 – 9,2 т/год и Cs_2CO_3 – 5,9 т/год. Следовательно, гидрогеотермальные источники носят перспективный характер для комплексного использования отработанного теплоносителя с целью получения ценных компонентов.

Определение катионов лития, натрия, кальция и калия проводили высокоэффективной жидкостной хроматографией на хроматографе «Shimadzu LC-20 AD» (Япония). Извлечение металлов проводили в статических условиях при температуре – 21°C и постоянном перемешивании. Навеску сорбента (8 г) заливали раствором, при соотношении сорбент: раствор = 1:25 для гидротермального раствора. Для построения зависимости концентрации и сорбционной емкости от времени, отбирали аликвоты (1 мл) в течение первых двух часов – через каждые 15 минут, последующие отборы – через каждый час. Общее время сорбции составило 24 часа.

Статическую обменную емкость рассчитывали по формуле:

$$COE = \frac{m_{\text{сорб}}}{m} \\ m_{\text{сорб}} = V_0(C_0 - C_1) - V_{\text{эл}}(C_1 + C_2 + \dots + C_i)$$

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;

$V_{ал}$ – объем аликвоты, л;

$m_{сорб}$ – масса вещества в сорбенте, мг;

m – масса сорбента, г.

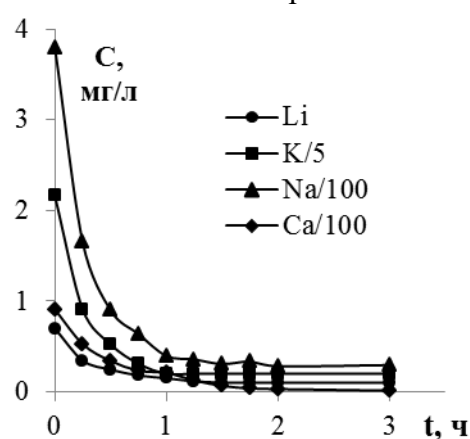
Степень извлечения ионов лития рассчитывали по формуле:

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

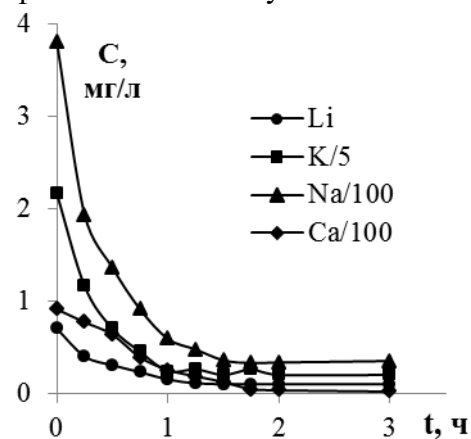
Сорбцию проводили промышленными катионообменными смолами ТОКЕМ–160 и AMBERLITE IR–120. Сорбенты находились в H^+ – форме, зерна имели сферическую форму 0,4–1,25 мм. Катиониты имели гелевую структуру, на основе сульфированного полистирола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–4 представлены зависимости концентрации катионов в теплоносителях от времени контакта фаз в статических условиях.



Р и с . 1 . Сорбция катионов смолы ТОКЕМ–160 из раствора Верхне-Паратунского геотермального месторождения



Р и с . 2 . Сорбция катионов смолы AMBERLITE IR–120 из раствора Верхне-Паратунского геотермального месторождения

Из рисунков видно, что время наступления равновесия составляет 2 ч. Анализ полученных кривых показывает, что использование органических сорбентов позволяет значительно снижать концентрации катионов в растворе отработанного теплоносителя. Благодаря снижению содержания металлов, можно решить экологический вопрос превышения предельно-допустимых концентраций в поверхностных водотоках нерестовых рек, куда

производится сброс отработанного теплоносителя после геотермальной станции.

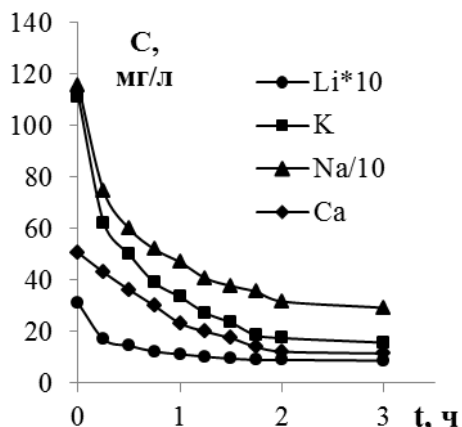


Рис. 3. Сорбция катионов смолой ТОКЕМ-160 из раствора Паужетского геотермального месторождения

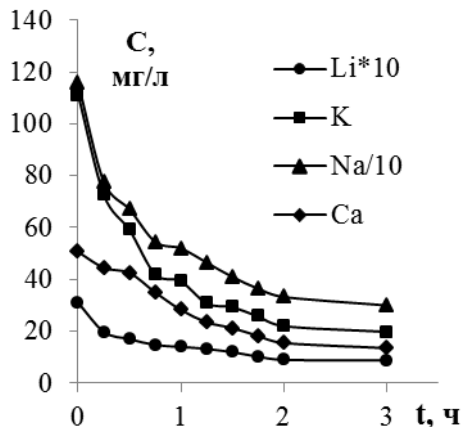


Рис. 4. Сорбция катионов смолой AMBERLITE IR-120 из раствора Паужетского геотермального месторождения

На рис. 5–8 показаны кинетические кривые сорбции сильнокислотных ионообменных смол ТОКЕМ-160 и AMBERLITE IR-120 из растворов термальных вод.

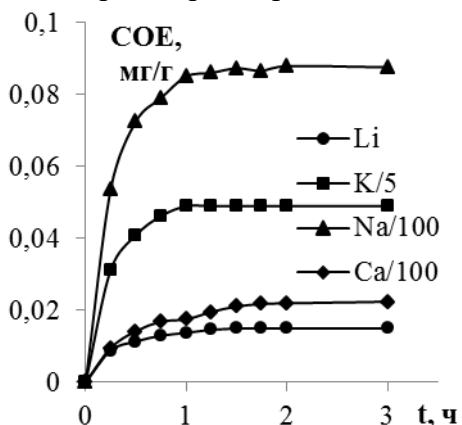


Рис. 5. Зависимость сорбционной емкости катионита ТОКЕМ-160 от времени (раствор Верхне-Паратунского геотермального месторождения)

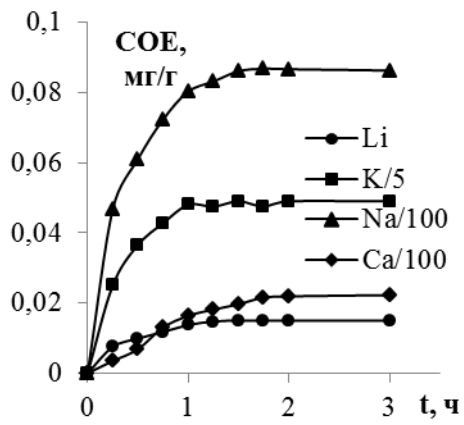


Рис. 6. Зависимость сорбционной емкости катионита AMBERLITE IR-120 от времени (раствор Верхне-Паратунского геотермального месторождения)

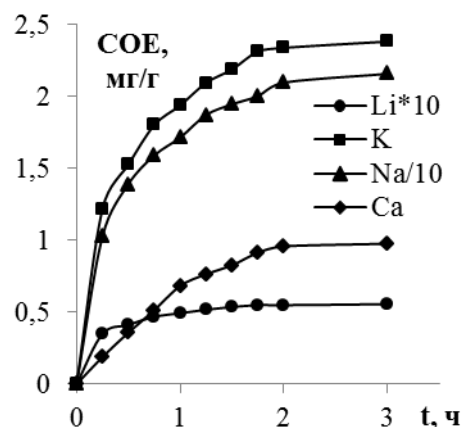


Рис. 7. Зависимость сорбционной емкости катионита ТОКЕМ-160 от времени (раствор Паужетского геотермального месторождения)

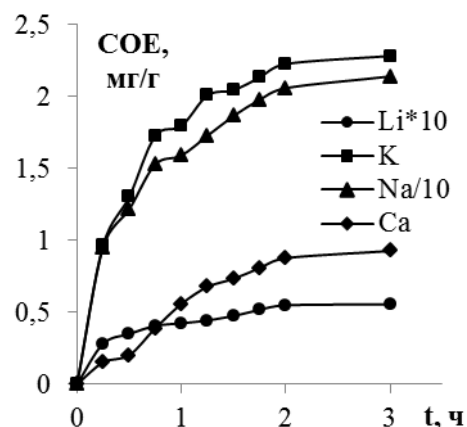


Рис. 8. Зависимость сорбционной емкости катионита AMBERLITE IR-120 от времени (раствор Паужетского геотермального месторождения)

Величины сорбционной емкости на катионитах ТОКЕМ-160 и AMBERLITE IR-120 имеют близкие значения. Степень извлечения лития из раствора скважины 88 составила 85,7% для обеих катионообменных смол. Степень извлечения лития из раствора скважины 103 для ТОКЕМ-160 равнялась 74,2% и для AMBERLITE IR-120 — 73,4%, расхождения находятся в пределах аналитической погрешности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Степень извлечения щелочных и щелочноземельных металлов на органических сорбентах достигает 70–95%, что позволяет рекомендовать эти катионообменные смолы для выделения ионов лития и других металлов. Сорбционная очистка отработанного теплоносителя повысит коэффициент термического использования гидротермальных месторождений при их эксплуатации в энергетических целях. Дополнительно извлечение элементов снизит нагрузку на рыбохозяйственные реки Камчатского края, в которые производится сброс термальной воды, плюс получение ценных компонентов принесет финансовую прибыль от продажи готовой продукции.

Список литературы

1. Martin G., Rentsch L., Hock M., Bertau M. // Energy Storage Materials, 2017. V. 6. P. 171–179.
2. Hano T., Matsumoto M., Ohtake T., Egashira N., Hori F. // Solvent Extraction and Ion Exchange, 1992. V. 10. P. 195–206.

3. Noerochim L., Satriawangsa G.A., Susanti D., Widodo A. // Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2015. V. 3. P. 56–62.
4. Mroczek E., Dedual G., Graham D., Bacon L. // Proceedings World Geothermal Congress 2015. Melbourne, Australia, 19–25 April 2015.
5. Siekierka A., Tomaszewska B., Bryjak M. // Desalination, 2018. V. 436. P. 8–14.
6. Wisniewska M., Fijalkowska G., Ostolska I., Franus W., Nosal-Wiercinska A., Tomaszewska B., Goscianska J., Wojcik G. // Journal of Cleaner Production, 2018. V. 195. P. 821–830.
7. Abe M., Chitrakar R. // Hydrometallurgy, 1987. V. 19. P. 117–128.
8. Finster M., Clark C., Schroeder J., Martino L. // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. V. 50. P. 952–966.
9. Park J., Sato H., Nishihama S., Yoshizuka K. // Solvent Extraction and Ion Exchange, 2012. V. 30. P. 398–404.
10. Yanagase K., Yoshinaga T., Kawano K., Matsuoka T. // Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1983. V. 56. P. 2490–2498.
11. Попов Г.В. // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2017. № 12 (специальный выпуск 35) «Камчатка-6». С. 114–119.
12. Пашкевич Р.И., Веселко А.Ю., Попов Г.В. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 2016. № 12 (специальный выпуск 40) «Камчатка-4». С. 183–190.
13. Пашкевич Р.И., Попов Г.В., Веселко А.Ю. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 2016. № 12 (специальный выпуск 40) «Камчатка-4». С. 159–165.
14. Трухин Ю.П. Геохимия современных геотермальных процессов и перспективные геотехнологии. М.: Наука, 2003. 376 с.

STUDYING THE SORPTION OF LITHIUM IONS FROM GEOHERMAL SOLUTIONS BY ION-EXCHANGE RESINS

G.V. Popov

Research Geological Center of the Far Eastern Branch of the Russian
Academy of Sciences

Geothermal waters can be used as a source of clean energy and at the same time can be a potential raw material for extracting valuable components, in particular lithium, rubidium, arsenic, boron, cesium, etc. Integrated use of the mineral composition of the spent heat carrier is a promising direction in the development of geothermal energy Kamchatka region. The aim of the work was to study the sorption capacity of organic sorbents TOKEM – 200 and AMBERLITE IR-120 with respect to cations in the spent heat transfer media in static conditions. The dependences of the sorption of alkali and alkaline-earth metals from thermal water on the time of contact of the phases are constructed. The kinetic curves of the sorption capacity of sorbents with time were obtained. The prospects of using these materials as sorbents for the extraction of lithium from the geothermal coolant of the steam-hydrotherm deposits of the Kamchatka Territory are shown.

Keywords: static, lithium, extraction, geothermal coolant, sorption.

об авторах:

ПОПОВ Григорий Васильевич – аспирант, младший научный сотрудник, Научно-исследовательский геологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, himikgrishka666@yandex.ru

Поступила в редакцию 1 февраля 2019 года