

Г. В. Попов, Р. И. Пашкевич

КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА ЛИТИЯ ИЗ РАСТВОРОВ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Научно-исследовательский геологический центр Дальневосточного отделения Российской Академии наук
683002, г. Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, 30, а/я 56;
тел. (415-2) 495435, e-mail: nigtc@nigtc.ru

G. V. Popov, R. I. Pashkevich

KINETICS OF ION EXCHANGE OF LITHIUM FROM SOLUTIONS IN STATIC CONDITIONS

Geological Research Center of the Far Eastern Branch of the RAS
30, Severo-Vostochnoe Shosse Str., PO Box 56, 683002, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia;
ph.(415-2) 495435, e-mail: nigtc@nigtc.ru

В работе исследованы сорбционные способности органических сорбентов (ТОКЕМ-160, ТОКЕМ-200, AMBERLITE IR-120) по отношению к ионам лития в статических условиях. Установлено, что наилучшими сорбционными свойствами к ионам лития обладают сорбенты ТОКЕМ-160 и AMBERLITE IR-120. Химическое равновесие достигается за 1.25 ч. Рассчитаны постоянные, характеризующие сорбционные свойства промышленных сорбентов в уравнениях Ленгмюра и Фрейндлиха, определены типы изотерм ионного обмена. Рассчитана стандартная энергия Гиббса сорбции, равная для катионита ТОКЕМ-160 $\Delta G^0 = -19.7$ кДж/моль, AMBERLITE IR-120 – $\Delta G^0 = -18.8$ кДж/моль.

Ключевые слова: геотермальный теплоноситель; извлечение; ионный обмен; катиониты; кинетика; литий; свободная энергия Гиббса; статические условия; уравнения Ленгмюра; уравнение Фрейндлиха.

Литий является одним из востребованных металлов в современной промышленности. Его используют в разных отраслях, начиная с алюминиевой промышленности и заканчивая ядерными реакторами. Добыча лития производится в виде хлоридов или карбонатов лития. Литий добывают из минералов, руды, рассолов, морской воды и соленых озер, подземных водоемов и т.д. Сырьевая база минеральных ресурсов лития с каждым годом истощается, поэтому существует необходимость в поиске альтернативных источников лития. К возобновляемым источникам лития относят геотермальный теплоноситель. По оценочным данным Ю.П. Трухина ¹, эксплуатационные запасы гидротермальных месторождений Камчатского края достигают 950 т/год по Li_2CO_3 . Перспек-

Дата поступления 10.10.18

The sorption abilities of organic sorbents (ТОКЕМ-160, ТОКЕМ-200, AMBERLITE IR-120) with respect to lithium ions in static conditions are investigated. It was established that ТОКЕМ-160 and AMBERLITE IR-120 sorbents have the best sorption properties for lithium ions. Chemical equilibrium is reached in 1.25 hours. The constants characterizing the sorption properties of industrial sorbents in the Langmuir and Freundlich equations are calculated, the types of ion exchange isotherms are determined. The standard Gibbs energy of sorption equal for the cation exchanger ТОКЕМ-160 $\Delta G^0 = -19.7$ kJ/mol, AMBERLITE IR-120 – $\Delta G^0 = -18.8$ kJ/mol was calculated.

Key words: cation exchangers; extraction; Freundlich equation; geothermal coolant; Gibbs free energy; ion exchange; kinetics; Langmuir equations; lithium; static conditions.

тивным для извлечения лития является Паужетское месторождение парогидротерм, содержание лития в котором составляет 3.17 мг/дм³.

В последние годы проявляется повышенное внимание к вопросам защиты окружающей среды при эксплуатации геотермальных месторождений ^{1, 2}. Комплексная переработка геотермального источника является перспективным решением этих вопросов. Химико-технологическое извлечение полезных компонентов будет альтернативой утилизации отработанного теплоносителя в нерестовые реки Камчатского края. В Чили, Италии, Турции, Дагестане, применяют комплексную переработку для извлечения ценных компонентов, в частности, бора и лития. Ранее ³ были рассмотрены существующие методы извлечения лития из геотермального теплоносителя. Наиболее перспек-

тивными являются сорбционные методы извлечения. В связи с этим являются актуальными исследования сорбционных свойств сорбентов в статических условиях.

Материалы и методы исследования

Для сравнения сорбционной способности по отношению к ионам лития были выбраны два отечественных промышленных катионита (сильнокислотный ТОКЕМ-160, содержащий $-\text{SO}_3^-$ группу, и слабокислотный карбоксильный катионит ТОКЕМ-200) и один зарубежный (сильнокислотный гелевый катионит AMBERLITE IR-120 с активной группой в виде сульфокислоты). Матрица промышленного сорбента ТОКЕМ-200 – акрил дивинилбензолная, ТОКЕМ-160 и AMBERLITEIR-120 – стирол-дивинилбензолная. Все ионообменные смолы находились в Н-форме. Массовые доли влаги в исследуемых сорбентах составляли: ТОКЕМ-160 – 47.77%, ТОКЕМ-200 – 49.95%, AMBERLITE IR-120 – 53.75%.

Модельные растворы готовили растворением точной навески $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) в дистиллированной воде. Определение ионов лития проводили методом ВЭЖХ на хроматографе «Shimadzu LC-20 AD» (Япония). Для построения градуировочного графика использовался стандартный раствор ГСО №7780-2000, с концентрацией ионов лития 1.0 г/дм^3 . Растворы меньшей концентрации получали разбавлением исходного раствора. Значение рН исходного раствора составляло 5.62.

Извлечение лития проводили в статических условиях при температуре $21 \text{ }^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании. Навеску сорбента заливали модельным раствором, при соотношении сорбент-раствор, равном 1:100. Для построения зависимости концентрации от времени, отбирали аликвоты (2 см^3) в течение первых двух часов – через каждые 15 мин, последующие отборы – через каждый час. Как извест-

но, большую роль в процессе извлечения играет время контакта сорбента и растворенного вещества. В нашем случае продолжительность контакта фаз составляла 24 ч. Свойства сорбента определяет его статическая обменная емкость, которую рассчитывали по формуле ⁴:

$$\text{COE} = \frac{m_{\text{сорб}}}{m} \quad (1)$$

$$m_{\text{сорб}} = V_0(C_0 - C_t) - V_{\text{ал}}(C_1 + C_2 + \dots + C_t) \quad (2)$$

где COE – статическая обменная емкость, мг/г;
 C_0 и C_t – исходная и текущая концентрация вещества в растворе, мг/дм³;
 V_0 – исходный объем раствора, дм³;
 $V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты, дм³;
 $m_{\text{сорб}}$ – масса вещества в сорбенте, мг;
 m – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов лития рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости концентраций ионов лития в модельном растворе от времени контакта фаз.

Изучение кинетики извлечения ионов лития в статических условиях показало, что время достижения сорбционного равновесия в исследуемых системах составляет 1.25 ч для сорбентов ТОКЕМ-160 и AMBERLITEIR-120. Для катионита ТОКЕМ-200 наибольшая степень извлечения ~30% достигается за 0.5 ч, при дальнейшем контакте модельного раствора с сорбентом адсорбционное равновесие не наблюдается. При использовании ТОКЕМ-200 в раствор переходят катионы аммония ($\text{C}_{\text{NH}^+ 6} = 6-8 \text{ мг/дм}^3$), что связано с техническими условиями производства сорбента. Наблюдается прямая корреляционная зависимость концентраций ионов аммония и лития в модельном растворе.

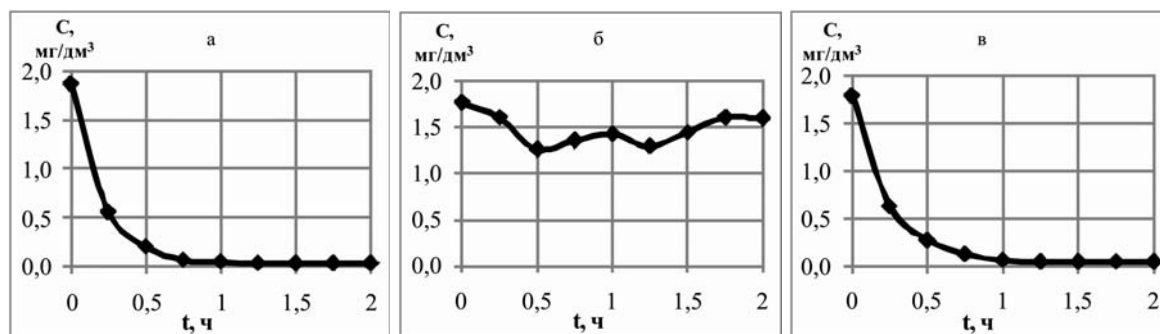


Рис. 1. Сорбция лития из модельного раствора катионитами: а – ТОКЕМ-160; б – ТОКЕМ-200; в – AMBERLITEIR-120

В табл. 1 представлена сравнительная характеристика оценки эффективности использования сорбентов при извлечении ионов лития.

Из таблицы видно, что наибольшими статическими обменными емкостями обладают сорбенты ТОКЕМ-160 и AMBERLITE IR-120. В качестве основной кинетической зависимости построили кинетические кривые изменения степени извлечения лития из раствора во времени (рис. 2). В течение 1.5 ч катиониты поглощают 97% растворенного вещества. Степени извлечения ионов лития на двух сорбентах имеют близкие значения. Максимальная степень извлечения ионов лития из модельного раствора составляет 98.34% на отечественном катионите ТОКЕМ-160.

Ряд активности сорбентов для ионов лития имеет вид: ТОКЕМ-160 > AMBERLITEIR-120 > ТОКЕМ-200. Высокая стоимость зарубежного сорбента делает нерентабельным его использование в промышленном извлечении лития из природного теплоносителя.

Для катионитов с высокой степенью извлечения исследовали сорбционные равновесия в диапазоне исходных концентраций лития от 0.3 до 6 ммоль/дм³. По полученным результатам построены изотермы ионного обмена ионов лития на катионитах ТОКЕМ-160 и AMBERLITEIR-120 (рис. 3).

Полученные изотермы относятся к L классу и 1 типу сорбции⁵. При малых концентрациях изотерма имеет прямо восходящий участок, что говорит о большом сродстве адсорбата к катиониту. Выпуклые участки изотерм свидетельствуют о наличии микропор в катионитах. Катиониты имеют гелевую структуру с натуральной пористостью, размер пор 1–2 нм. Нижние участки прямолинейны и описываются уравнением Генри:

$$COE = K_n \cdot C_t, \quad (4)$$

где K_n – константа Генри, дм³/г.

Выпуклые участки изотерм описываются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха:

Таблица 1

Результаты извлечения ионов лития промышленными сорбентами

Сорбент	Вес сорбента, г	C_0 , мг/дм ³	C_t , мг/дм ³	COE, мг/г	E, %
ТОКЕМ-160	1.00	1.81	0.03	0.17	98.34
ТОКЕМ-200	1.00	1.81	1.26	0.01	30.39
AMBERLITE IR-120	1.00	1.81	0.04	0.17	97.79

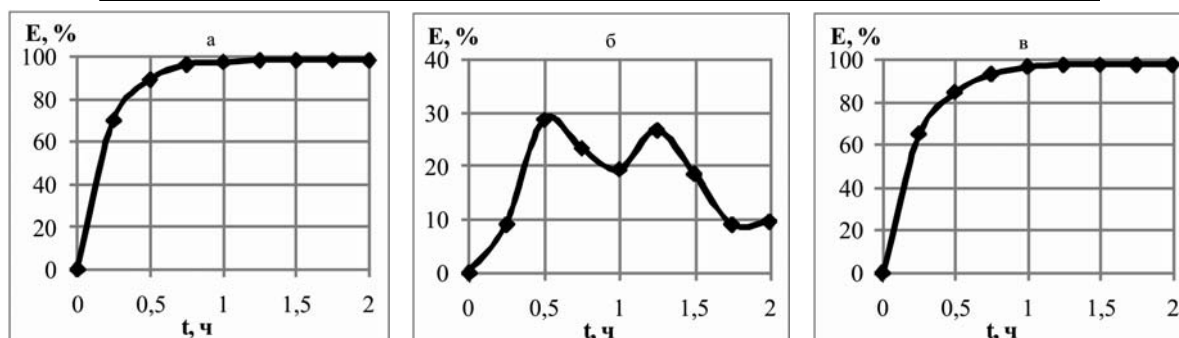


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов лития от времени: а – ТОКЕМ-160; б – ТОКЕМ-200; в – AMBERLITEIR-120

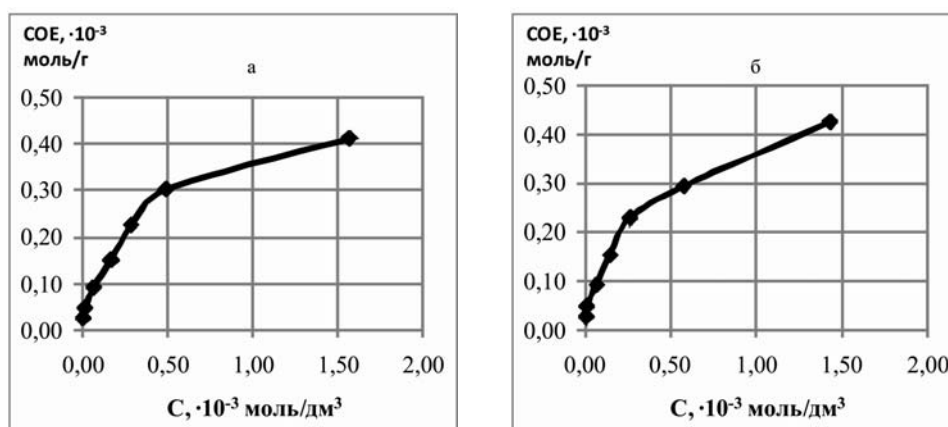


Рис. 3. Изотермы ионного обмена: а – AMBERLITEIR-120; б – ТОКЕМ-160

Параметры ионного обмена лития на промышленных катионитах

Сорбент	K_n , дм ³ /г	R^2	COE_{max} , ммоль/г	K_L	R^2	$1/n$	K_ϕ	R^2
AMBERLITE IR-120	0.6400	0.9958	0.56	2203	0.9941	0.65	0.04	0.9909
ТОКЕМ-160	0.7139	0.9971	0.49	3135	0.9901	0.46	0.01	0.9568

Примечание: R^2 – коэффициент детерминации

$$COE = COE_{max} \frac{K_L C_t}{1 + K_L C_t} \quad (5)$$

где K_L – константа Ленгмюра (константа равновесия);
 COE_{max} – максимальная величина сорбции,
ммоль/г.

$$COE = K_\phi C_t^{1/n} \quad (6)$$

где K_ϕ – константа Фрейндлиха;
 $1/n$ – константа.

Для нахождения констант, уравнение Фрейндлиха логарифмировали и строили изотермы в координатах ($\ln COE - \ln C_t$), уравнение Ленгмюра представляли в линейной форме в координатах ($1/COE - 1/C_t$). Из полученных графиков определены константы сорбции (табл. 2) на разных участках кривой изотермы ионного обмена.

Из табл. 2 видно, что наибольшей максимальной сорбционной емкостью обладает AMBERLITE IR-120. Наибольшая константа равновесия K_L также выражена у катионита AMBERLITE IR-120, из чего можно сделать вывод, что у него наиболее сильное сродство адсорбат-адсорбент. Стандартную энергию Гиббса сорбции (ΔG_{cop}^0) рассчитывали из уравнения изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{cop}^0 = -RT \ln K_L, \quad (7)$$

Литература

1. Трухин Ю.П. Геохимия современных геотермальных процессов и перспективные геотехнологии. – М.: Наука, 2003. – 376 с.
2. Pashkevich R. I. On environmental aspects of geothermal development // Geothermal Resources Council, September 29-October 2 1996, Portland, Oregon, GRC Transactions. – V.20. – Pp.241-243.
3. Попов Г.В. Технологии извлечения лития из геотермальных теплоносителей // ГИАБ «Камчатка-6» (спецвыпуск №60). – 2017. – №13. – С.350-363.
4. Белова Т.П. Экспериментальные исследования сорбционного извлечения бора и лития из термальных вод // Вулканология и сейсмология. – 2017. – №2. – С.38-44.
5. Giles C. H., MacEwan T. H., Nakhwa S. N., Smith D. Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms // Journal of the Chemical Society. – 1960. – №3. – Pp.3973-3993.

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/моль·К;

T – температура, К.

Для отечественного катионита энергия Гиббса равна -19.7 кДж/моль, для зарубежного промышленного катионита – -18.8 кДж/моль. Энергия Гиббса имеет отрицательные значения, что говорит о самопроизвольном процессе извлечения ионов лития.

Таким образом, сорбция ионов лития на промышленных сорбентах протекает как мономолекулярная. Величина сорбционной емкости и степень извлечения катионитов ТОКЕМ-160 и AMBERLITE IR-120 имеют близкие значения. Степень извлечения на ионообменной смоле ТОКЕМ-160 достигает 98%. Это позволяет рекомендовать обе эти смолы для промышленного извлечения ионов лития из природного теплоносителя месторождений парогидротерм и термальных вод Камчатского края. Поскольку геотермальный теплоноситель таких месторождений – многокомпонентная система, концентрации щелочных металлов в которой во много раз превышают содержание лития, необходимо дальнейшее рассмотрение процесса извлечения лития в присутствии этих компонентов, а также проведение экспериментов в динамических условиях.

References

1. Trukhin Yu.P. *Geokhimiya sovremennykh geotermal'nykh protsessov i perspektivnyye geotekhnologii* [Geochemistry of modern geothermal processes and perspective geotechnologies]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 376 p.
2. Pashkevich R. I. [On environmental aspects of geothermal development]. *Geothermal Resources Council, September 29-October 2 1996, Portland, Oregon, GRC Transactions*, vol.20, pp.241-243.
3. Popov G.V. *Tekhnologii izvlecheniya litiya iz geotermal'nykh teplonositeley* [Technology of lithium extraction from geothermal coolants]. GИAB «Kamchatka-6», sp. is. no.60, 201. pp.350-363.
3. Belova T.P. *Eksperimental'nyye issledovaniya sorbtionnogo izvlecheniya bora i litiya iz termal'nykh vod* [Experimental studies of sorption extraction of boron and lithium from thermal waters]. *Vulkanologiya i seysmologiya* [Volcanology and Seismology], 2017, no.2, pp.38-44.
4. Giles C. H., MacEwan T. H., Nakhwa S. N., Smith D. [Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms]. *Journal of the Chemical Society*, 1960, no.3, pp.3973-3993.