

Л. С. Ершова, Т. П. Белова

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ БОРА ПРОМЫШЛЕННЫМИ АНИОНИТАМИ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ, ИМИТИРУЮЩИХ ГЕОТЕРМАЛЬНЫЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛИ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения РАН
683002, г. Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, д. 30, а/я 56;
тел. (4152) 495435, e-mail: nigtc@nigtc.ru

L. S. Ershova, T. P. Belova

RESEARCH OF BORON SORPTION BY INDUSTRIAL ANION EXCHANGERS FROM MODEL SOLUTIONS OF SIMULATING GEOTHERMAL HEAT CARRIERS IN DYNAMIC MODE

Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences
30, Severo-Vostochnoe Shosse Str., PO Box 56, 683002, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia;
ph. (4152) 495435, e-mail: nigtc@nigtc.ru

Геотермальные месторождения Камчатского края необходимо рассматривать не только как тепловые и энергетические ресурсы, но и как возможные источники химических соединений. Одним из таких химических элементов является бор. Наиболее перспективными для извлечения бора отмечаются Паужетское, Налычевское, Пущинское, Киреунское месторождения парогидротерм. В статье приводятся данные, полученные в результате экспериментальных исследований процесса сорбции борной кислоты с использованием промышленных ионитов КУ-2-8, АВ-17-8, ЭДЭ-10П, АН-31. Показано, что наиболее эффективным является метод последовательной двухступенчатой сорбции: 1 – удаление основной части катионов с использованием катионита КУ-2-8; 2 – извлечение борной кислоты с помощью слабоосновного анионита АН-31. Сорбционная емкость исследованных анионитов увеличивается в ряду: АВ-17-8 < ЭДЭ-10П < АН-31.

Ключевые слова: анионит; бор; борная кислота; геотермальные теплоносители; динамика сорбции; извлечение; комплексное использование; сорбционная емкость; сорбция; техногенные растворы.

Kamchatka geothermal fields should be considered not only as heat and energy resources, but also as possible sources of chemical compounds. Boron is one of such chemical elements. The Pautzetskaya, Nalychevskoe, Pushchinskoe, Kireunskoe steam-hydrothermal deposits are the most promising for boron recovery. The data obtained as a result of experimental studies of boric acid sorption using industrial ion exchangers KU-2-8, AV-17-8, EDE-10P, AN-31 are given in the article. It was shown that the method of sequential two-stage sorption is the most effective: 1 – removal of the main part of cations using cation exchanger KU-2-8; 2 – boric acid recovery using weakly basic anion exchanger AN-31. The sorption capacity of the studied anion exchangers increases in the series: AV-17-8 < EDE-10P < AN-31.

Key words: anion exchange resin; boron; boric acid; geothermal heat carriers; dynamic of sorption; recovery; complex use; sorption capacity; sorption; technogenic solutions.

Бор и его соединения находят широкое применение в промышленности. Одним из источников бора является гидроминеральное сы-

рье, к которому относятся в том числе и термальные воды.

Содержание бора в гидротермах Камчатки варьирует в широких пределах: от единиц до сотен мг/л (1.3–200 мг/л).

Дата поступления 19.10.19

В НИГТЦ ДВО РАН на протяжении ряда лет продолжают исследования по извлечению бора из природного гидроминерального сырья промышленными, природными и модифицированными сорбентами ^{1–4}. Ранее получены сведения об эффективности извлечения борной кислоты из сепарата Паужетской ГеоЭС, где ее содержание достигает до 200 мг/л ^{1, 2}. На сорбцию борной кислоты конкурирующее действие оказывают хлорид-ионы, содержание которых в сепарате достигает 1000–1100 мг/л. Влияние сульфат-ионов менее значительно, их содержание обычно не превышает 80 мг/л ^{3, 4}.

Целью настоящей работы является исследование возможности последовательного применения промышленных ионитов для извлечения бора из геотермальных теплоносителей.

Материалы и методы исследования

Для проведения экспериментальных исследований был приготовлен модельный раствор, приближенный по содержанию борной кислоты и ионов натрия и хлорид-ионов к реальному сепарату Паужетской ГеоЭС. Модельные растворы готовили, растворяя в мерной колбе в дистиллированной воде навеску борной кислоты (х.ч) и навеску хлорида натрия NaCl (х.ч). Для доведения значения pH = 8.5, соответствующего значению pH техногенного раствора, использовали гидроксид натрия NaOH (х.ч).

Эксперименты проводили в двух вариантах: 1 – модельный раствор пропускали через сорбционную колонну с анионитом; 2 – модельный раствор сначала пропускали через колонку с катионитом КУ-2-8, затем через колонку с анионитом. Составы модельного раствора (1) и элюата после сорбции на КУ-2-8 (2) представлены в табл. 1.

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 pH, содержание ионов натрия, хлорид-ионов и борной кислоты.

Содержание натрия определяли методом ионной хроматографии на жидкостном хроматографе LC-20 (Shimadzu), с использованием кондуктометрического детектора и хроматографической колонки Shodex IC YK-421 (Япония),

в качестве элюента использовали смесь, содержащую 5 ммоль/л винной кислоты, 1 ммоль/л дипиколоиновой кислоты, 24 ммоль/л борной кислоты. Кислотность растворов контролировали на иономере «Эксперт-001» с универсальным электродом ЭСК-10601/7 с точностью не ниже, чем ± 0.03 ед. pH.

Стандартизацию модельного раствора и элюатов по борной кислоте ⁵ проводили методом потенциометрического титрования, основанного на том, что в исследуемый борсодержащий раствор, доведенный предварительно до pH = 7.0, вводился маннит в качестве комплексообразователя, вследствие чего происходило соответствующее содержанию в исследуемом растворе борной кислоты понижение величины pH смеси, которая затем потенциометрически оттитровывалась раствором щелочи. Титр NaOH по бору предварительно устанавливался в аналогичных условиях по стандартному раствору борной кислоты (7337-96, C=1.03 г/дм³). Определение хлорид-ионов проводили argentометрически методом обратного титрования.

Всего было приготовлено шесть сорбционных колонок с анионитами. Масса каждого анионита составляла 10 г. Ионообменные смолы переводили в гидроксильную форму, для чего в динамическом режиме пропускали 10–15 колоночных объемов 2%-го NaOH, затем промывали смолу дистиллированной водой, до нейтральной реакции среды.

Результаты и их обсуждение

В работе использовали аниониты АВ-17-8, ЭДЭ-10П, АН-31, основные характеристики которых представлены в табл. 2.

Анионит АВ-17-8 – это широко применяющаяся в технологиях водоподготовки ионообменная смола, имеющая гелевую структуру ⁶. Она характеризуется высокой основностью и химической стойкостью. Матрица смолы АВ-17-8 представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола, функциональные группы – триметиламмониевые основания.

Анионит ЭДЭ-10П выпускается промышленностью в виде красно-коричневых гранул неправильной формы ⁷. Впервые был синтезирован в СССР в 1950-х гг. ⁸ из мономеров этилендиамина и эпихлоргидрина. Функциональ-

Таблица 1

Состав модельного раствора (1) и элюата после сорбции на КУ-2-8 (2)

№ п/п	Название раствора	pH	Содержание компонентов, мг/л		
			H ₃ BO ₃	Na ⁺	СГ
1	1 – Модельный раствор	5.33	198±49.5	795±135	1240±87
2	2 – Элюат	1.46	198±49.5	3.33±0.57	1240±87

ные группы представлены вторичными и третичными аминогруппами алифатического ряда, а также четвертичными аммониевыми основаниями. Анионит АН-31 синтезируют подобно аниониту ЭДЭ-10П, но в присутствии аммиака.

При реализации процесса одноступенчатой сорбции модельный раствор №1 пропускали через аниониты. Выходная кривая для анионита АВ-17-8 имеет типичный S-образный вид, проскок по борной кислоте наступает сразу, уже в первой порции элюата обнаружено 16.8 мг/л борной кислоты, что составляет 8.5% от исходного содержания. Поглощение хлорид-ионов полностью происходит только в первых семи колоночных объемах, затем в элюате обнаруживаются хлорид-ионы в концентрации 100 мг/л и на этом уровне остается до конца эксперимента. Эксперимент был остановлен, когда концентрации борной кислоты на входе и на выходе в колонку сравнялись. Сорбционная емкость по борной кислоте составила 0.098 ммоль/г.

При проведении двухступенчатой сорбции на первом этапе модельный раствор № 1 пропускали через катионит КУ-2-8 в водородной форме, получая на выходе из колонки элюат, свободный от катионов. При этом pH раствора понижался с 5.33 до 1.46. Элюат направляли в колонку с анионитом. Емкость анионита АВ-

17-8 по борной кислоте увеличивалась в два раза и достигала значения 0.185 ммоль/г. Проскок борной кислоты наступал через 18 колоночных объемов.

В результате одноступенчатой сорбции с использованием анионита ЭДЭ-10П выходная кривая также имела S-образный вид, однако в средней части кривой наблюдался пологий участок (кривая 2, рис.1). Авторы связывают этот факт с возможным образованием тетраборатных комплексов $[B_4O_7(OH)_4]^{2-}$. Емкость анионита по борной кислоте 0.172 ммоль/г, что почти в два раза выше, чем у анионита АВ-17-8 в этих же условиях. При двухступенчатой сорбции на анионите ЭДЭ-10П емкость его по борной кислоте составляет 0.587 ммоль/г, что в 3.2 раза выше, чем сорбционная емкость анионита АВ-17-8 при двухступенчатой сорбции.

Наилучшие показатели получены при сорбции с использованием анионита АН-31. Форма выходной кривой при одноступенчатой сорбции имеет еще более вытянутый пологий участок в средней части S-образной кривой (кривая 3, рис.1). Его емкость по борной кислоте при одноступенчатой сорбции составляет 0.209 ммоль/г, а при двухступенчатой сорбции — 0.918 ммоль/г.

Таблица 2

Характеристика анионитов

№ п/п	Название сорбента	Основность	Функциональная группа	Динамическая обменная емкость, моль/м ³ , не менее
1	АВ-17-8	Сильноосновный	Четвертичные триметиламмониевые группы	700
2	АН-31	Слабоосновный	Вторичные и третичные алифатические аминогруппы	1280
3	ЭДЭ-10П	Промежуточная основность	Вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда и около 20% групп четвертичных аммониевых оснований	1000

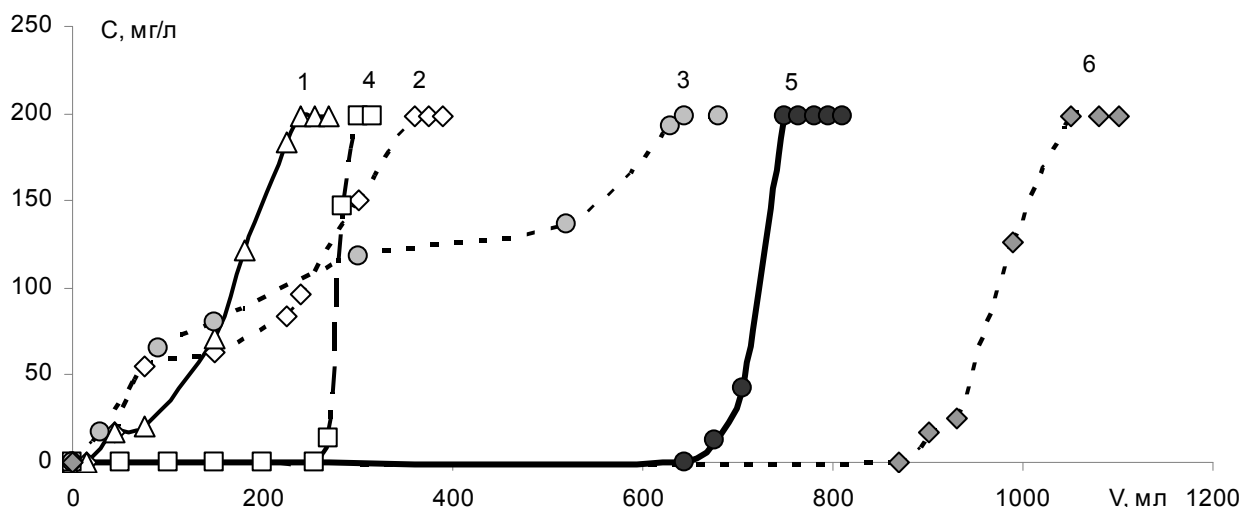


Рис. 1. Динамика сорбции борной кислоты анионитами из модельных растворов. Одноступенчатая сорбция: 1 — анионит АВ-17-8; 2 — ЭДЭ-10П; 3 — АН-31. Последовательная двухступенчатая сорбция: 4 — анионит АВ-17-8; 5 — ЭДЭ-10П; 6 — АН-31.

Термальные воды и техногенные растворы геотермальных станций следует рассматривать как возможные источники соединений бора. На основании проведенных экспериментальных исследований обосновано применение промышленных анионитов для извлечения борной кислоты. Представляется целесообраз-

ным реализация последовательной двухступенчатой сорбции: 1 — удаление основной части катионов с использованием катионита КУ-2-8; 2 — извлечение борной кислоты с помощью слабоосновного анионита АН-31. Сорбционная емкость исследованных анионитов увеличивается в ряду: АВ-17-8 < ЭДЭ-10П < АН-31.

Литература

1. Белова Т.П. Использование сорбционных методов для очистки отработанных термальных вод // Естественные и технические науки.— 2013.— №6(68).— С.212-216.
2. Belova T.P. Experimental studies in the sorptive extraction of boron and lithium from thermal waters // Journal of Volcanology and Seismology.— 2017.— Т.11, №2.— С.136-142.
3. Belova T.P., Ershova L.S., Ratchina T.I. Boron recovery from separate of Pauzhetskaya geothermal station based on modified zeolites of Yagodninsky deposit of Kamchatka // В сборнике: 2nd International Geothermal Conference, GEOHEAT2018 electronic publishing. Сер. «IOP Conference Series: Earth and Environmental Science», 2019.— С.012031.
4. Белова Т.П., Ершова Л.С. Влияние сульфат и хлорид-ионов на сорбцию борной кислоты из сепарата Паужетской ГеоЭС модифицированным цеолитом // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал).— 2018.— №S57.— С.354-360.
5. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора.— М.: Наука, 1964.— 283 с.
6. Винницкий В.А., Чугунов А.С., Нечаев А.Ф. Сорбция борной кислоты гидроксильной формой высокоосновного анионита АВ-17-8 и направление модернизации систем спецводоочистки АЭС // Успехи в химии и химической технологии.— 2013.— Т.27, №6.— С.84-87.
7. Ковалева О.В., Азарных Л.Н., Славинская Г.В. Исследование физико-химических свойств анионита ЭДЭ-10П // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия «Физико-химические проблемы строительного материаловедения».— 2009.— Вып.2.— С.87-90.
8. Иванов В.А., Горшков В.Н. 70 лет истории производства ионообменных смол // Сорбционные и хроматографические процессы.— 2006.— Т.6, вып.1.— С.5-31.

References

1. Belova T.P. *Ispol'zovanie sorbcionnykh metodov dlya ochistki otrabotannykh termal'nykh vod* [The use of sorption methods for purification of waste thermal waters]. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Natural and technical sciences], 2013, no.6(68), pp.212-216.
2. Belova T.P. [Experimental studies in the sorptive extraction of boron and lithium from thermal waters]. *Journal of Volcanology and Seismology*, 2017, vol.11, no.2, pp.136-142.
3. Belova T.P., Ershova L.S., Ratchina T.I. [Boron recovery from separate of Pauzhetskaya geothermal station based on modified zeolites of Yagodninsky deposit of Kamchatka]. *Proc. of 2nd International Geothermal Conference, GEOHEAT2018 electronic publishing. «IOP Conference Series: Earth and Environmental Science»*, 2019, p.012031.
4. Belova T.P., Ershova L.S. *Vliyanie sul'fat i khlorid-ionov na sorbtsiyu bornoj kisloty iz separata Pauzhetskoj GeoES modifitsirovannym tseolitom* [Sulfate and chloride-ions influence on boric acid sorption from separate of pauzhetskaya geothermal station by modified zeolite]. *Gornyy informatsionno-analiticheskii byulleten' (nauchno-tekhnicheskij zhurnal)* [Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)], 2018, no.S57, pp.354-360.
5. Nemodruk A.A., Karalova Z.K. *Analiticheskaya khimiya bora* [Analytical chemistry of boron]. Moscow, Nauka Publ., 1964, 283 p.
6. Vinnitskii V.A., Chugunov A.S., Nechaev A.F. *Sorbtsiya bornoi kisloty gidroksil'noi formoi vysokoosnovnogo anionita AV-17-8 i napravlenie modernizatsii sistem spetsvodoochistki AES* [Sorption of boric acid by hydroxyl form strongly basic anion exchange resin AV-17-8 and the direction of special water treatment systems modernization]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Technology], vol.27, no.6, pp.84-87.
7. Kovaleva O.V., Azarnykh L.N., Slavinskaya G.V. *Issledovanie fiziko-khimicheskikh svoystv anionita EDE-10P* [Investigation of the physicochemical properties of EDE-10P anion exchange resin] *Nauchnyi vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo stroitel'nogo universiteta. Seriya «Fiziko-khimicheskie problemy stroitel'nogo mashinostroyeniya»* [Scientific Herald of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Series «Physico-chemical problems of building materials science»], 2009, is.2, pp.87-90.
8. Ivanov V.A., Gorshkov V.N. *70 let istorii proizvodstva ionoobmennyykh smol* [70 years of the history of the production of ion-exchange resins] *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2006, vol.6, no.1, pp.5-31.