

УДК 66.081+556

ВЫДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ НА СОРБЕНТАХ ТОКЕМ-160 И AMBERLITE IR-120 ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Попов Григорий Васильевич,
Popov.G.V @yandex.ru

Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, Россия, Петропавловск-Камчатский, 683002, г. Петропавловск-Камчатский, Северо-восточное шоссе, 30, а/я 56.

В настоящее время на Камчатских геотермальных месторождениях не производится промышленное извлечение лития из природных растворов. Актуальность исследования заключается в изучении сорбционного способа извлечения лития из отработанного геотермального теплоносителя. Литий является одним из стратегических металлов для промышленности. Природный теплоноситель содержит в своем составе редкие и рассеянные элементы, которые можно получать при сорбционной очистке. Комплексное использование геотермальных ресурсов – перспективное направление в освоении геотермальной энергии Камчатского края. Получение ценных компонентов увеличит продуктивность использования тепловой энергии недр Земли.

Цель: установить параметры сорбционного процесса промышленных органических сорбентов (ТОКЕМ-160 и AMBERLITE IR-120) по отношению к ионам лития в динамических условиях.

Метод. Исследования проводили в статических условиях из модельных и рабочих растворов при постоянном перемешивании. Сорбционные процессы в динамическом режиме проводили при комнатной температуре, используя модельный раствор. Содержание ионов лития определяли высокоэффективной жидкостной хроматографией на хроматографе «Shimadzu».

Результаты. Определены константы скорости сорбционного процесса. На основании экспериментальных исследований извлечения лития из модельных растворов установлены общие закономерности сорбции, коэффициенты защитного действия и высота работающего слоя для промышленных катионитов ТОКЕМ-160 и AMBERLITE IR-120, а также динамическая адсорбционная емкость сорбентов. Разработаны рекомендации по применению катионообменных смол для комплексной переработки отработанного теплоносителя. Представлен микрокомпонентный состав проб теплоносителей Камчатского края до и после сорбции.

Ключевые слова:

Сорбция, литий, промышленные сорбенты, извлечение, геотермальный теплоноситель, Паратунское месторождение термальных вод, Паужетское геотермальное месторождение.

Введение

Литий является стратегически важным металлом, который применяют во многих отраслях промышленности [1–5]. Минеральные ресурсы лития с каждым годом истощаются, поэтому существует необходимость в поиске альтернативных источников лития. Такими являются рассолы, озера, морская вода и природные растворы. К перспективным источникам лития относят геотермальный теплоноситель [1, 2, 6–8]. В последние годы природный теплоноситель нашел широкое применение в получении не только лития, но и других ценных компонентов в ряде зарубежных стран [9, 10]. В настоящее время к способам извлечения лития из гидроминерального сырья относят электрохимические, с применением селективных катодов и мембранных сит, сорбцию селективными ионообменными смолами, экстракцию, флотацию и многие другие. Гибридный емкостный способ деионизации применяли для извлечения ионов лития из геотермальной воды карпатского региона Польши [2]. Использовались селективный катод и анод с активированным углем, покрытый анионообменной мембраной. Степень извлечения составляла 73 %. Электролиз был применен для выделения лития из рассолов с высоким содержанием магния [6]. Мембранную емкостную деионизацию использовали в качестве эффективной технологии селективного получения лития [11]. Предложенная технология отличается низким энергопотреблением и является экологически

чистой. Ионно-ситовой оксид марганца $\text{HMnO}(\text{Mg})$ показал высокую селективность к ионам лития в присутствии щелочных металлов при $\text{pH}=8$ [12]. Микропористый оксид марганца (HMnO) использовали для извлечения лития из морской воды [13]. Сорбционная емкость составляла 7,9 мг/г. Два последовательных ионообменных способа применяли в работе [14]. Процесс состоял из удаления двухвалентных катионов и восстановления лития в виде карбоната с чистотой 99,9 %. Синтезированные материалы на основе оксидов титана и марганца [15] показали высокую степень извлечения в динамических условиях – 99 %, при оптимальном $\text{pH}=10$. Сорбцию цеолитами исследовали в работе [16]. Экстракция из растворов озер Кайдамского Бассейна изучена в [4]. Степень извлечения лития достигала 96 %. В работе [5] в качестве органических экстракторов были выбраны различные марки экстрагентов для изучения селективного извлечения лития из растворов в присутствии магния.

Анализ процессов и аппаратного оформления извлечения лития из природных растворов показывает, что наиболее эффективным является сорбционный способ [1, 3, 9, 15–18]. Перспективным для выделения лития является Паужетское месторождение парогидротерм и Паратунское месторождение термальных вод Камчатского края. Отсутствие достаточного количества источников потребления энергии, выработанной Паужетской геотермальной станцией (мощность 11 МВт), ведет к тому, что отсепарированный

теплоноситель в больших объемах сбрасывается на грунт и в руч. Быстрый [19]. Отработанный теплоноситель Паратунского месторождения, смешиваясь с хозяйственно-бытовыми сточными водами, сбрасывается в р. Паратунка. Для устранения экологических проблем химического загрязнения водных объектов (рыбохозяйственного назначения) предложена технологическая схема извлечения бора и лития [20]. Исследовательские работы по извлечению лития из модельных растворов [21] и теплоносителей Паужетского и Паратунского месторождений [22] показали возможность применения промышленных сорбентов для снижения концентраций катионов. Лабораторные исследования показали установления сорбционного равновесия в течение 2–3 часов.

Материалы и методы исследования

Для сравнения сорбционной способности по отношению к ионам лития были выбраны два промышленных катионита – ТОКЕМ-160 и AMBERLITE IR-120. Ионообменные смолы находились в H^+ -форме. Зерна сферической формы имели размер: ТОКЕМ-160 – 0,4–1,25 мм; AMBERLITE IR-120 – 0,65–0,85 мм. Массовая доля железа в катионитах не превышала 0,03 %.

В качестве рабочего раствора при сорбции в статических условиях использовали теплоноситель Паужетского геотермального месторождения (скважина 103) и Верхне-Паратунского месторождения термальных вод (скважина 88) из скважин с максимальными содержаниями лития в пробах. Соотношение Т:Ж составляло 1:50. Анализ проб воды на микрокомпонентный состав выполняли в Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ФГБУ «ИМГРЭ») масс-спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой Elan-6100/DRC и атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой Optima 3300 по методике НСАМ № 480-Х.

Сорбционные процессы в динамических условиях изучали с помощью сорбционной колонки с внутренним диаметром 15,4 мм и высотой 70 см. Модельные растворы готовили растворением навески $LiCl \cdot H_2O$ (х.ч.) в дистиллированной воде. Сорбция лития не происходит мгновенно, и объем пропущенного раствора нелинейная зависимость от высоты слоя. Линейная же зависимость наступает после формирования сорбционного фронта и наступления параллельного переноса по слою сорбента. Ширину фронта сорбции экспериментально определяют по выходным кривым сорбции вещества при разной высоте слоя. Для получения разной высоты слоя в колонку загружали сорбенты, массой 3; 5 и 10 г. Модельный раствор пропускали через колонку с сорбентом с объемной скоростью 5–7 $см^3/мин$ при температуре 21 °С и отбирали фракции фильтрата 50 $см^3$. Концентрацию ионов лития в пробах определяли на хроматографе «Shimadzu LC-20 AD».

Результаты и их обсуждение

Общие закономерности сорбции для промышленных органических сорбентов выявляли посредством математического моделирования [21]. Моделирование сорбции лития проводилось на катионитах ТО-

КЕМ-160 и AMBERLITE IR-120 из модельного раствора [21]. Лучше всего экспериментальные данные описывало уравнение сорбции Ленгмюра, что подтверждается работой [23]. Авторы описывали сорбцию лития из растворов, используя AMBERLITE IR-120. Результаты исследования сорбции на ионообменных смолах подробно изложены в [24, 25].

Найденное значение предельной сорбции (COE_{max}) [21] было использовано для расчета удельной поверхности катионитов в соответствии с формулой [26]:

$$S_{уд} = COE_{max} N_A S_0,$$

где S_0 – площадь, иона лития ($м^2$); N_A – число Авогадро, $6,022 \cdot 10^{23}$ (моль $^{-1}$).

Расчет значений S_0 производили по формуле [26]:

$$S_0 = \pi (R_{Li}^{гидр})^2,$$

где $R_{Li}^{гидр}$ – гидратированный радиус иона лития, равный 0,34 нм; $S_0 = 0,36 \cdot 10^{-18}$ $м^2$; удельные поверхности для ТОКЕМ-160 – 106,19 $м^2/г$, для AMBERLITE IR-120 – 121,36 $м^2/г$.

Для определения высоты работающего слоя катионита необходимо построить зависимость объема модельного раствора, пропущенного до проскока, от высоты слоя сорбента (рис. 1). Наиболее подходящей аппроксимирующей функцией является полином степени 6.

При заданной величине проскока 0,05 степень извлечения составляет 95 %, объем пропускаемой воды можно найти по рис. 1. При высоте слоя сорбента Amberlite IR-120 равной 2,2; 3 и 7 см объем фильтрата соответственно равен 0,06; 0,5 и 1,36 л. При степени извлечения 90 % объем фильтрата соответственно равен 0,34; 0,8 и 1,76 л. Для сорбента ТОКЕМ-160 объем фильтрата при степени извлечения 95 % и высоте слоя 2,5; 4 и 8 см соответственно равен 0,1; 0,44 и 1,13 л. При проскоке $C/C_0 = 0,1$ объем пропущенного раствора равен 0,22; 0,59 и 1,33 л.

Чтобы определить коэффициент защитного действия и величину потери времени защитного действия, использовали уравнение Шилова, связывающее время защитного действия слоя сорбента (τ) с его высотой (L) [26, 27]:

$$\tau = K \cdot (L - L_m) = K \cdot L - \tau_0,$$

где K – коэффициент защитного действия слоя сорбента, ч/м; τ_0 – потеря времени защитного действия, ч; L_m – неотработанная высота слоя сорбента, м.

По полученным данным построена зависимость τ – L (рис. 2). Математическая обработка позволяет разделить «мертвый слой» и работающий слой сорбента по касательной к полученной кривой. Величина отрезка от начала координат до точки пересечения касательной с осью абсцисс равняется неотработанной высоте слоя сорбента при заданном проскоке. В производстве эта высота не должна превышать 5–7 % от общей высоты сорбционного слоя в колонне [26, 27]. Следовательно, высота слоя в промышленном масштабе должна быть не менее 0,42 м для зарубежного катионита и отечественного сорбента при степени извлечения 95 % и не менее 0,2 и 0,28 м соответственно при степени извлечения 90 %. Найденные значения применимы при скорости потока 2 м/ч.

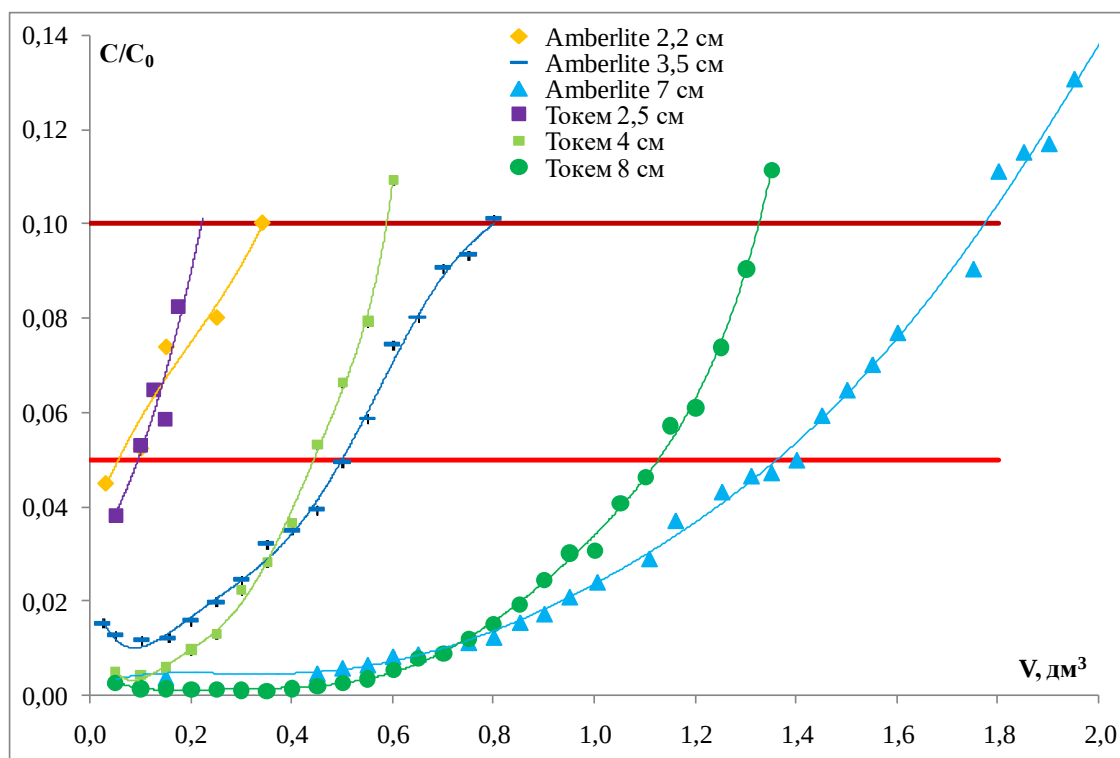


Рис. 1. Начальные участки выходных кривых сорбции лития из модельного раствора при разной высоте слоя ТОКЕМ-160 и Amberlite IR-120

Fig. 1. Initial sections of the output curves of lithium sorption from the model solution at different layer heights TOKEM-160 and Amberlite IR-120

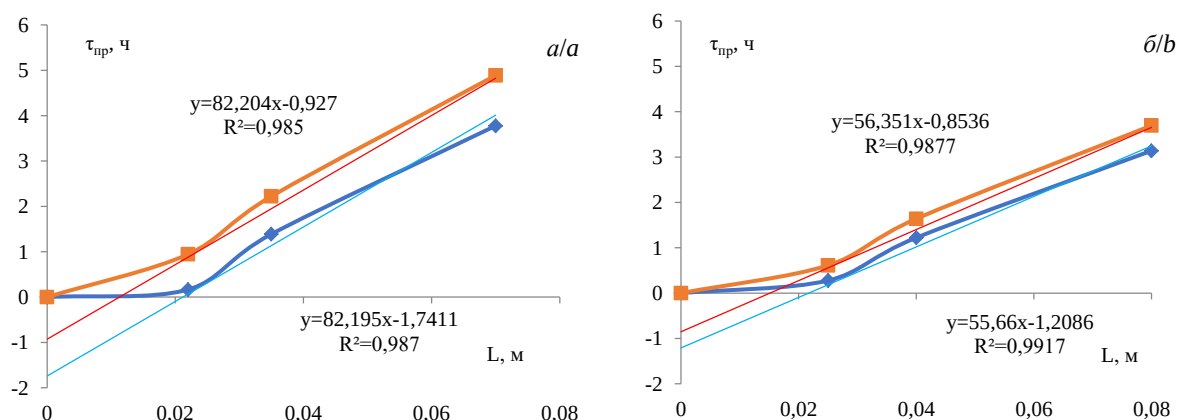


Рис. 2. Зависимость времени защитного действия слоя Amberlite IR-120 (а) и ТОКЕМ-160 (б) от высоты слоя катионита

Fig. 2. Dependence of the time of the protective action of the layer Amberlite IR-120 (a) and TOKEM-160 (b) on the height of the cation exchanger layer

Величина τ_0 определяется как отрезок от начала координат до точки пересечения касательной с осью ординат. Коэффициент защитного действия слоя K равняется тангенсу угла наклона касательной.

Для расчета динамической адсорбционной емкости сорбента a_d (мг/дм³) по извлекаемому компоненту для заданных условий эксперимента использовали уравнение [26, 27]:

$$a_d = C_0 \cdot \omega_0 \cdot K,$$

где C_0 – исходная концентрация раствора, мг/дм³; ω_0 – скорость потока, м/ч;

$$\omega_0 = V / (S \cdot \tau),$$

где V – объем фильтрата, м³; S – площадь фильтрации, м²; τ – время фильтрации, ч.

Динамическую емкость сорбентов рассчитывали по формуле [26, 27]:

$$\text{ДЕС} = V \cdot (C_0 - C_{\text{пр}}) / m,$$

где $C_{\text{пр}}$ – концентрация на выходе из колонки в момент проскока, мг/дм³; V – объем фильтрата в момент проскока, дм³; m – масса сорбента, г.

Таблица 1. Показатели процесса сорбции ионов лития из модельного раствора в динамических условиях, при скорости потока $\omega_0=2$ м/ч и величине проскока $C_{пр}/C_0=0,05$ и $0,1$

Table 1. Indicators of lithium ions sorption from a model solution under dynamic conditions, at a flow rate of $\omega_0=2$ m/h and a breakthrough value of $C_{pr}/C_0=0,05$ and $0,1$

Сорбент Sorbent	m, r/g	C ₀ , мг/дм ³ mg/dm ³	C/C ₀	L	L ₀	L _м	τ ₀ , ч h	K, ч/м h/m	a _н , г/дм ³ g/dm ³	ДЕС/DEC, мг/г/mg/g
				м/м						
Amberlite IR-120	10	45	0,05	0,07	0,024	0,021	1,74	82	7,3	5,8
			0,1			0,010	0,93			7,1
Токем-160		72	0,05	0,08	0,028	0,021	1,21	56	8,1	7,7
			0,1			0,014	0,85			8,6

Таблица 2. Результаты анализа на микрокомпонентный состав проб природного геотермального теплоносителя Верхне-Паратунского месторождения термальных вод и Паужетского геотермального месторождения, мкг/дм³

Table 2. Results of analysis for the microcomponent composition of samples of natural geothermal coolant of the Verkhne-Paratunsky thermal water deposit and the Pauzhetzsky geothermal field, mcg/dm³

Определяемые показатели Defined indicators	скважина 88/well 88			скважина 103/well 103		
	До сорб- ции Before sorption	После сорбции (24 часа) After sorption (24 hours) Т:Ж (S:L)=1:50		До сорб- ции Before sorption	После сорбции (24 часа) After sorption (24 hours) Т:Ж (S:L)=1:50	
		ТОКЕМ-160	Amberlite-120		ТОКЕМ-160	Amberlite-120
Натрий Sodium	253000	46810	51630	>500000	368000	310000
Магний Magnesium	80	70	50	190	50	<50
Калий Potassium	7400	750	770	91000	21000	22000
Кальций Кальций	>50000	490	90	52000	350	490
Железо общ. Iron com.	<50	<50	<50	270	70	60
Стронций Strontium	930	1	<1	520	2	4
Литий Lithium	928	310	317	2810	1680	1760
Алюминий Aluminum	31	26	16	158	122	124
Хром общ. Chromium com.	5,9	2,7	2,7	8,7	<2,0	2,1
Марганец Manganese	7,0	0,9	0,5	23,0	4,5	5,0
Кобальт Cobalt	0,18	<0,10	<0,10	0,32	0,10	<0,10
Никель Nickel	4,2	<2,0	<2,0	4,3	3,2	2,4
Медь Copper	1,6	<2,0	<2,0	13,0	6,9	7,3
Цинк Zinc	5,4	8,3	6,3	48	25	27
Галлий Gallium	1,8	<0,2	<0,2	1,5	1,4	1,4
Германий Germanium	12	12	12	24	24	24
Мышьяк Arsenic	867	794	826	3410	3400	3380
Селен Selenium	<5,0	<5,0	<5,0	14	12	12
Рубидий Rubidium	33	2	2	437	88	100
Серебро Silver	<0,10	<0,10	<0,10	0,20	0,10	0,18
Сурьма Antimony	17	12	14	80	82	80
Цезий Cesium	27	1	1	298	53	59
Барий Barium	8,4	4	3	14,0	7,6	6,6
Вольфрам Tungsten	26	22	24	24	23	23
Таллий Thallium	0,05	<0,05	<0,05	2,20	0,23	0,25
Свинец Lead	<0,2	0,5	<0,2	1,20	0,77	3,33

Результаты расчета представлены в табл. 1.

Результаты показывают, что отечественный катионит ТОКЕМ-160 имеет близкие значения динамической емкости сорбента в сравнении со значениями для зарубежного аналога AMBERLITE IR-120. Динамическая емкость для промышленных сорбентов составляет 40–90 % от статической обменной емкости. Полученные результаты сопоставимы со значениями, полученными в работе [23] (сорбционная емкость равнялась 20 мг/г). Полученные значения имеют такой же порядок, что и значения для литий-ионных сит на основе оксидов марганца [23].

Сорбция промышленными смолами была осуществлена из модельных растворов. При извлечении лития из природных растворов стоит учитывать многочисленные элементы реальных растворов. Природный теплоноситель Паратунского месторождения термальных вод и Паужетского геотермального месторождения содержит в своем составе многочисленные химические элементы, которые препятствуют селективному извлечению лития. Микрокомпонентный состав проб теплоносителя Верхне-Паратунского месторождения термальных вод и Паужетского геотермального месторождения до и после сорбции в статических условиях представлен в табл. 2.

Из таблицы видно, что сорбции подвергается не только литий, но и остальные катионы в растворе. Присутствие щелочных металлов препятствует полному селективному выделению лития на органических смолах. Существует необходимость в разделении этих катионов после сорбции. Присутствие рубидия, цезия и стронция в составе проб воды позволяет рассматривать природный теплоноситель как перспективный источник для комплексного использования отработанного теплоносителя с целью получения не только лития, но и других ценных металлов. Указанные количества литофильных элементов близки к промышленным концентрациям для извлечения из гидроминерального сырья. Концентрации токсичных элементов в сбрасываемом геотермальном теплоносителе превышают предельно-допустимые концентрации для рыбохозяйственных вод. Раствор Паратунского месторождения термальных вод после сорбции содержит $<0,1$ мг/дм³ ионов лития (ПДК=0,08 мг/дм³), 27 мг/дм³ ионов натрия (ПДК=120 мг/дм³), <1 мг/дм³ катионов калия (ПДК=50 мг/дм³) и кальция (ПДК=180 мг/дм³), что ниже уровней ПДК для рыбохозяйственных вод. Теплоноситель Паужетского месторождения парогидротерм после сорбции имеет химический состав, мг/дм³: $C_{Li}=0,8$; $C_K=11$; $C_{Na}=287$ и $C_{Ca}=10$. Все эти элементы относятся к 4 классу опасности. Существует необходимость в удалении токсичных веществ припутном извлечении ценных компонентов. Оптимальной технологией для комплексного извлечения является сорбционная технология.

Для определения ионообменной стадии процесса использовали формулу на основании первого закона Фика в интегральном виде [26, 27]:

$$\ln(1-F) = -K\tau,$$

где F – степень обмена (доля превращения); K – константа скорости сорбции, с⁻¹.

Степень обмена рассчитывали по формуле [26]:

$$F = COE / COE_{равн}.$$

Количество сорбируемого лития (COE) рассчитывали по формуле:

$$COE = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V_0}{m},$$

где C_0 и C_t – исходная и равновесная концентрация вещества в растворе, мг/дм³; V_0 – исходный объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г.

Экспериментальные исследования кинетики сорбции [21] позволили выявить лимитирующую стадию процесса. Линейная зависимость $\ln(1-F)$ от времени сорбции подтверждает внешнEDIффузионный характер сорбции [26]. Графически определили константу скорости (K) сорбционного процесса извлечения лития из модельных растворов. Для отечественного и зарубежного катионитов $K=0,001$ с⁻¹.

Участок резкого подъема в области малых равновесных концентраций лития в растворе характеризуется пропорциональной зависимостью количества сорбированного иона от его содержания в растворе. На этом участке лимитирующей стадией процесса является пленочная диффузия. Линейная зависимость $\ln(1-F)$ от времени сорбции (рис. 3, 4) подтверждает внешнEDIффузионный характер сорбции из отработанного теплоносителя.

Значения константы обмена для растворов, вычисленные по рис. 6 для отечественного сорбента, составляют $0,52 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ и при уменьшении Т:Ж в 2 раза – $0,64 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Для зарубежного катионита происходит уменьшение с $1,1 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ до $0,50 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹.

В [28] эксперименты проводили с разным соотношением фаз. Сделан вывод о неполной реализации сорбционной способности промышленных сорбентов. Константа скорости сорбции лития из теплоносителя Паратунского месторождения термальных вод возрастает в ~3 раза при увеличении количества сорбента в 2 раза. Для растворов Паужетского месторождения константа скорости для отечественного катионита возросла в 1,2 раза, а для зарубежной смолы наоборот понизилась в 2,2 раза. Происходит уменьшение времени действия внешней диффузии сорбции при уменьшении соотношения твердой и жидкой фаз.

Заключение

Сорбенты при таком Т:Ж не реализовали полностью свою сорбционную способность, следовательно, можно уменьшить количество твердой фазы в технологическом процессе извлечения лития. Динамические емкости сорбентов имеют незначительные различия, и результаты измерений согласуются. Из полученных данных наблюдаем конкурирующую сорбцию катионов, вытеснение одновалентных ионов двухвалентными. Процесс сорбции лимитируется внешнEDIффузионным механизмом, что подтверждается линейной зависимостью $\ln(1-F)$.

Значения константы обмена для растворов, вычисленные по рис. 3 для отечественного сорбента составляет $0,24 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ и при уменьшении Т:Ж в 2 раза – $0,73 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Для зарубежного катионита происходит увеличение с $0,27 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ до $0,71 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹.

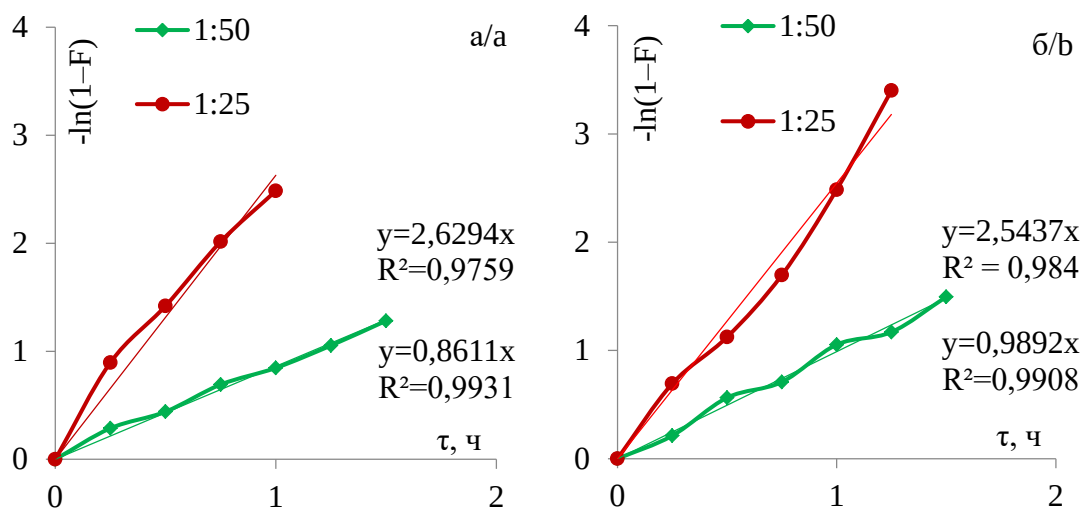


Рис. 3. Зависимость $-\ln(1-F)$ от времени сорбции лития из теплоносителя Паратунского месторождения термальных вод. Соотношение фаз 1:50 и 1:25. а) TOKEM-160; б) AMBERLITEIR-120

Fig. 3. Dependence $-\ln(1-F)$ on the time of lithium sorption from the coolant of the Paratunskoe thermal water deposit. The phase ratio is 1:50 and 1:25. a) TOKEM-160; b) AMBERLITEIR-120

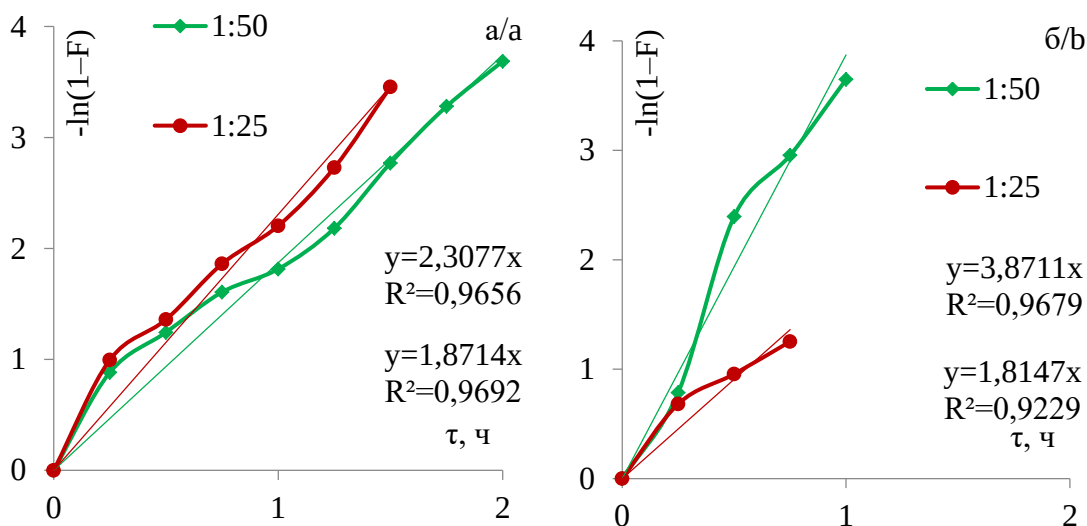


Рис. 4. Зависимость $-\ln(1-F)$ от времени сорбции лития из теплоносителя Паужетского месторождения парогидротер. Соотношение фаз 1:50 и 1:25. а) TOKEM-160; б) AMBERLITEIR-120

Fig. 4. Dependence $-\ln(1-F)$ on the time of lithium sorption from the coolant of the Puzhet'skoe steam hydrothermal deposit. The phase ratio is 1:50 and 1:25. a) TOKEM-160; b) AMBERLITEIR-120

Полученные растворы после регенерации необходимо подвергнуть концентрированию и извлечению ценных компонентов, таких как литий. Требуется дальнейшие исследования и оптимизация технологического процесса, в том числе процесса регенерации сорбентов с последующим получением целевого продукта (карбоната лития).

Геохимическая оценка состава гидроминеральных вод геотермальных месторождений показывает превышения ПДК для рыбохозяйственных рек Камчатского края. Увеличивается интерес к добыче редких и рассеянных элементов: литий, рубидий, цезий, стронций и др. Получение минеральных комплексов и ценных компонентов будет более эффективно при комплексном использовании геотермального источника.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Swain B. Recovery and recycling of lithium: a review // Separation and Purification Technology. – 2017. – V. 172. – P. 388–403.
2. Siekierka A., Tomaszewska B., Bryjak M. Lithium capturing from geothermal water by hybrid capacitive deionization // Desalination. – 2018. – V. 436. – P. 8–14.
3. Lithium market research – global supply, future demand and price development / G. Martin, L. Rentsch, M. Hock, M. Bertau // Energy Storage Materials. – 2017. – V. 6. – P. 171–179.
4. Extraction of lithium from salt lake brine containing boron using multistage centrifuge extractors / D. Shi, L. Zhang, X. Peng, L. Li, F. Song, F. Nie, L. Ji, Y. Zhang // Desalination. – 2018. – V. 441. – P. 44–51.

5. The extraction ability and mechanism in extraction lithium by several organic extractants / H.-F. Li, L.-J. Li, L.-M. Ji, X.-W. Peng, W. Li // *Chemical Physics Letters*. – 2019. – V. 733. – P. 136–142.
6. Preliminary study on recovering lithium from high Mg²⁺/Li⁺ ratio brines by electrodialysis / Z.-Y. Ji, Q.-B. Chen, J.-S. Yuan, J. Liu, Y.-Y. Zhao, W.-X. Feng // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – V. 172. – P. 168–177.
7. The recovery of lithium from geothermal water in the Hatchobaru area of Kyushu, Japan / K. Yanagase, T. Yoshinaga, K. Kawano, T. Matsuoka // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1983. – V. 56. – P. 2490–2498.
8. Elimination of boron and lithium coexisting in geothermal water by adsorption-membrane filtration hybrid process / Y.K. Recepoglu, N. Kabay, I. Yilmaz-Ipek, M. Arda, M. Yukse, K. Yoshizuka, S. Nishihama // *Separation Science and Technology*. – 2018. – V. 53:6. – P. 856–862.
9. Recovery of lithium from Uyuni solar brine / J.W. An, D.J. Kang, K.T. Tran, M.J. Kim, T. Lim, T. Tran // *Hydrometallurgy*. – 2012. – V. 117–118. – P. 64–70.
10. Zandevakili S., Ranjbar M., Ehteshamzadeh M. Recovery of lithium from Urmia Lake by a nanostructure MnO₂ ion sieve // *Hydrometallurgy*. – 2014. – V. 149. – P. 148–152.
11. Efficient lithium extraction by membrane capacitive deionization incorporated with monovalent selective cation exchange membrane / W. Shi, X. Liu, C. Ye, X. Cao, C. Gao, J. Shen // *Separation and Purification Technology*. – 2019. – V. 210. – P. 885–890.
12. Miyai Y., Ooi K., Katoh S. Recovery of lithium from seawater using a new type of ion-sieve adsorbent based on MgMn₂O₄ // *Separation Science and Technology*. – 1988. – V. 23:1-3. – P. 179–191.
13. Ooi K., Miyai Y., Katoh S. Recovery of lithium from seawater by manganese oxide adsorbent // *Separation Science and Technology*. – 1986. – V. 21:8. – P. 755–766.
14. Nishihama S., Onishi K., Yoshizuka K. Selective recovery process of lithium from seawater using integrated ion exchange methods // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2011. – V. 29:3. – P. 421–431.
15. Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO₂ and MnO₂ / M.O. Chaban, L.M. Rozhdestvenska, O.V. Palchyk, Y.S. Dzyazko, O.G. Dzyazko // *Applied Nanoscience*. – 2019. – V. 9. – P. 1037–1045.
16. Study of lithium ion exchange by two synthetic zeolites: kinetics and equilibrium / R. Navarrete-Casas, A. Navarrete-Guijosa, C. Valenzuela-Calahorra, J.D. Lopez-Gonzalez, A. Garcia-Rodriguez // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – V. 306. – P. 345–353.
17. Адсорбция ионов лития на сульфогеле / З.М. Мустафаева, А.Ш. Рамазанов, Д.А. Свешникова, М.М. Гафуров, А.Ш. Асваров // *Вестник Дагестанского государственного университета*. – 2006. – № 1. – С. 53–59.
18. Investigations of the possibility of lithium acquisition from geothermal water using natural and synthetic zeolites applying poly (acrylic acid) / M. Wisniewska, G. Fijalkowska, I. Ostolska, W. Franus, A. Nosal-Wiercinska, B. Tomaszewska, J. Goscińska, G. Wojcik // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – V. 195. – P. 821–830.
19. Горбач В.А. Утилизация отработанных теплоносителей при эксплуатации геотермальных месторождений Камчатки // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. – 2016. – № 11 (специальный выпуск 31) «Камчатка-3». – С. 478–486.
20. Попов Г.В. Технологическая схема извлечения бора и лития из геотермальных теплоносителей // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2017. – № 12 (специальный выпуск 35) «Камчатка-6». – С. 110–113.
21. Попов Г.В., Пашкевич Р.И. Кинетика ионного обмена лития из растворов в статических условиях // *Башкирский химический журнал*. – 2018. – Т. 25. – № 4. – С. 46–49.
22. Попов Г.В. Изучение сорбции ионов лития из геотермальных растворов ионообменными смолами // *Вестник ТвГУ, Серия Химия*. – 2019. – № 1 (35). – С. 199–206.
23. Lithium recovery from aqueous solution by sorption/desorption / J. Lemaire, L. Svecova, F. Lagallarde, R. Laucourmet, P.-X. Thivel // *Hydrometallurgy*. – 2014. – V. 143. – P. 1–11.
24. Lithium adsorption by acid and sodium amberlite / A. Navarrete-Guijosa, R. Navarrete-Casas, C. Valenzuela-Calahorra, J.D. Lopez-Gonzalez, A. Garcia-Rodriguez // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 264. – P. 60–66.
25. Won Y.S., You H.-N., Lee M.-G. Kinetics and equilibrium isotherm studies for the aqueous lithium recovery by various type ion exchange resins // *Korean Journal of Materials Research*. – 2016. – № 9. – V. 26. – P. 498–503.
26. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Ч. Джайлс, Б. Инграм, Дж. Клуни, Я. Ликлема, Дж. Лэйн, Г. Парфит, Г. Рендалл, К. Рочестер, Г. Флир, Ф. Хесселинг, Д. Хой / Пер. с англ. / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
27. Горшков В.И., Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. Ионный обмен в противоточных колоннах. – М.: Наука, 1981. – 224 с.
28. Попов Г.В. Сорбция лития промышленными катионитами из теплоносителя Паратунского месторождения Камчатского края // *Использование и охрана природных ресурсов в России*. – 2019. – № 1 (157). – С. 3–7.

Поступила 23.09.2020 г.

Информация об авторах

Попов Г.В., младший научный сотрудник Научно-исследовательского геотехнологического центра Дальневосточного отделения Российской академии наук.

LITHIUM EXCRETING ON SORBENTS TOKEM-160 AND AMBERLITE IR-120 FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Grigory V. Popov,
PopovG.V@yandex.ru

Geotechnological Center Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,
30, p/56, North-Eastern Highway, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683002, Russia.

At present, the Kamchatka geothermal deposits do not industrially extract lithium from natural solutions. The relevance of the research lies in the study of the sorption method for lithium extraction from the spent geothermal coolant. Lithium is one of the strategic metals for industry. Natural heat carrier contains rare and scattered elements, which can be obtained by sorption purification. The integrated use of geothermal resources is a promising direction in development of geothermal energy in the Kamchatka Territory. Obtaining valuable components will increase the productivity of the use of thermal energy of the Earth's bowels.

The aim of the research is to establish the parameters of the sorption of industrial organic sorbents (TOKEM-160 and AMBERLITE IR-120) in relation to lithium ions under dynamic conditions.

Method. Investigations were carried out under static conditions from model and working solutions, with constant stirring. Sorption in the dynamic mode was carried out at room temperature using a model solution. The lithium ion content was determined by high performance liquid chromatography on a Shimadzu chromatograph.

Results. Sorption rate constants were determined. Based on experimental studies of lithium extraction from model solutions, the general laws of sorption, the protective action coefficients and the height of the working layer for industrial cation exchangers TOKEM-160 and AMBERLITE IR-120, as well as the dynamic adsorption capacity of the sorbents are established. The authors developed the recommendations on the use of cation exchange resins for the integrated processing of waste coolant. The paper introduces the microcomponent composition of samples of heat carriers of the Kamchatka Territory before and after sorption.

Key words:

Sorption, lithium, industrial sorbents, extraction, geothermal coolant, Paratunsky deposit of thermal waters, Pauzhetsky geothermal deposit.

REFERENCES

- Swain B. Recovery and recycling of lithium: a review. *Separation and Purification Technology*, 2017, vol. 172, pp. 388–403.
- Siekierka A., Tomaszewska B., Bryjak M. Lithium capturing from geothermal water by hybrid capacitive deionization. *Desalination*, 2018, vol. 436, pp. 8–14.
- Martin G., Rentsch L., Hock M., Bertau M. Lithium market research - global supply, future demand and price development. *Energy Storage Materials*, 2017, vol. 6, pp. 171–179.
- Shi D., Zhang L., Peng X., Li L., Song F., Nie F., Ji L., Zhang Y. Extraction of lithium from salt lake brine containing boron using multi-stage centrifuge extractors. *Desalination*, 2018, vol. 441, pp. 44–51.
- Li H.-F., Li L.-J., Ji L.-M., Peng X.-W., Li W. The extraction ability and mechanism in extraction lithium by several organic extractants. *Chemical Physics Letters*, 2019, vol. 733, pp. 136–142.
- Ji Z.-Y., Chen Q.-B., Yuan J.-S., Liu J., Zhao Y.-Y., Feng W.-X. Preliminary study on recovering lithium from high Mg^{2+}/Li^{+} ratio brines by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, 2017, vol. 172, pp. 168–177.
- Yanagase K., Yoshinaga T., Kawano K., Matsuoka T. The recovery of lithium from geothermal water in the Hatchobaru area of Kyushu, Japan. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1983, vol. 56, pp. 2490–2498.
- Recepoglu Y.K., Kabay N., Yilmaz-Ipek I., Arda M., Yuksel M., Yoshizuka K., Nishihama S. Elimination of boron and lithium co-existing in geothermal water by adsorption-membrane filtration hybrid process. *Separation Science and Technology*, 2018, vol. 53:6, pp. 856–862.
- An J.W., Kang D.J., Tran K.T., Kim M.J., Lim T., Tran T. Recovery of lithium from Uyuni salar brine. *Hydrometallurgy*, 2012, vol. 117–118, pp. 64–70.
- Zandevakili S., Ranjbar M., Ehteshamzadehc M. Recovery of lithium from Urmia Lake by a nanostructure MnO_2 ion sieve. *Hydrometallurgy*, 2014, vol. 149, pp. 148–152.
- Shi W., Liu X., Ye C., Cao X., Gao C., Shen J. Efficient lithium extraction by membrane capacitive deionization incorporated with monovalent selective cation exchange membrane. *Separation and Purification Technology*, 2019, vol. 210, pp. 885–890.
- Miyai Y., Ooi K., Katoh S. Recovery of lithium from seawater using a new type of ion-sieve adsorbent based on $MgMn_2O_4$. *Separation Science and Technology*, 1988, vol. 23:13, pp. 179–191.
- Ooi K., Miyai Y., Katoh S. Recovery of lithium from seawater by manganese oxide adsorbent. *Separation Science and Technology*, 1986, vol. 21:8, pp. 755–766.
- Nishihama S., Onishi K., Yoshizuka K. Selective recovery process of lithium from seawater using integrated ion exchange methods. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2011, vol. 29:3, pp. 421–431.
- Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchyk O.V., Dzyazko Y.S., Dzyazko O.G. Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 . *Applied Nanoscience*, 2019, vol. 9, pp. 1037–1045.
- Navarrete-Casas R., Navarrete-Guijosa A., Valenzuela-Calahorra C., Lopez-Gonzalez J.D., Garcia-Rodriguez A. Study of lithium ion exchange by two synthetic zeolites: kinetics and equilibrium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, vol. 306, pp. 345–353.
- Mustafaeva Z.M., Ramazanov A.Sh., Sveshnikova D.A., Gafurov M.M., Asvarov A.Sh. Adsorption of lithium ions on sulfonate. *Bulletin of the Dagestan State University*, 2006, no. 1, pp. 53–59. In Rus.
- Wisniewska M., Fijalkowska G., Ostolska I., Franus W., Nosal-Wiercinska A., Tomaszewska B., Goscianska J., Wojcik G. Investigations of the possibility of lithium acquisition from geothermal water using natural and synthetic zeolites applying poly (acrylic acid). *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 195, pp. 821–830.
- Gorbach V.A. Utilization of waste heat carriers during exploitation of geothermal deposits of Kamchatka. *Mountain Information and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)*, 2016, no. 11 (special issue 31) «Kamchatka-3», pp. 478–486. In Rus.
- Popov G.V. Technological scheme for the extraction of boron and lithium from geothermal fluids. *Mountain Information and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)*, 2017, no. 12 (special issue 35) «Kamchatka-6», pp. 110–113. In Rus.
- Popov G.V., Pashkevich R.I. Kinetics of ion exchange of lithium from solutions under static conditions. *Bashkir Chemical Journal*, 2018, vol. 25, no. 4, pp. 46–49. In Rus.
- Popov G.V. Studying the sorption of lithium ions from geothermal solutions by ion-exchange resins. *Vestnik TvGU, Series Chemistry*, 2019, no. 1 (35), pp. 199–206. In Rus.

23. Lemaire J., Svecova L., Lagallarde F., Laucournet R., Thivel P.-X. Lithium recovery from aqueous solution by sorption/desorption. *Hydrometallurgy*, 2014, vol. 143, pp. 1–11.
24. Navarrete-Guijosa A., Navarrete-Casas R., Valenzuela-Calahorra C., Lopez-Gonzalez J.D., Garcia-Rodriguez A. Lithium adsorption by acid and sodium amberlite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, vol. 264, pp. 60–66.
25. Won Y.S., You H.-N., Lee M.-G. Kinetics and equilibrium isotherm studies for the aqueous lithium recovery by various type ion exchange resins. *Korean Journal of Materials Research*, 2016, no. 9, vol. 26, pp. 498–503.
26. Giles Ch., Ingram B., Cluny J., Liklema J., Lane J., Parfit G., Rendall G., Rochester K., Flir G., Hesseling F., Howe D. *Adsorbtion from solutions on solid surfaces*. Translated from English. Eds. G. Parfita, C. Rochester. Moscow, Mir Publ., 1986. 488 p.
27. Gorshkov V.I., Safonov M.S., Voskresensky N.M. *Ionny obmen v protivotochnykh kolonnakh* [Ion exchange in countercurrent columns]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 224 p.
28. Popov G.V. Lithium sorption by industrial kations from heat transfer liquid of Paratunskoe deposit Kamchatka region. *Ispolzovanie i okhrana prirodnnykh resursov v Rossii*, 2019, no. 1 (157), pp. 3–7. In Rus.

Received: 23 September 2020.

Information about the authors

Grigory V. Popov, junior research, Geotechnological Center Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences.