

УДК 669.885.3+669.886.3:553.7(479.25)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Э. С. ХАЛАТЯН, М. Н. АРУТЮНОВА, Р. С. ХАЛАТЯН

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕЗИЯ И РУБИДИЯ  
ИЗ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД  
АРМЯНСКОЙ ССР<sup>1</sup>

Исследовалось сорбционное извлечение цезия и рубидия из термальных вод Азатавана и Анкавана (Арм.ССР) с использованием катионита—ферроцианида никеля. Независимо от содержания цезия в термах, сорбция его на катионит происходит практически полностью. Вместе с цезием катионит полностью сорбирует и рубидий. После традиционного использования в бальнеологии перед сбросом термальные воды можно рекомендовать для извлечения цезия и рубидия сорбционным методом.

В последние годы все больше внимания уделяется природным водам, как источнику гидроминерального сырья лития, рубидия и цезия. Считается, что промышленный интерес представляют концентрации лития более 10, рубидия более 3 и цезия более 0,5 мг/л.

Народнохозяйственные потребности в таких металлах как литий, рубидий, цезий могут удовлетворяться не только за счет традиционных видов сырья, но и путем вовлечения в производство новых ресурсов, какими могут быть высокоминерализованные подземные воды.

В некоторых термальных водах, обнаруженных в пределах Арзаканского гидрогеологического массива, а также Приаракской зоны, выявлены термальные воды с повышенными концентрациями бора, редких щелочных металлов, мышьяка и других компонентов, могущие найти не только узкое бальнеологическое использование, но и как сырье для выделения в готовый продукт [2].

Известно, что для извлечения ценных микрокомпонентов из стоков, минеральных вод, рудничных и шахтных вод и т. п. применяются ионообменные методы, как наиболее экономически приемлемые в настоящее время, поскольку эти методы сопряжены с минимальными материальными и энергетическими затратами.

Изучено большое число ионитов, селективных по отношению к редким щелочным металлам. Наибольшая динамическая емкость по цезию получена для катионита КБ 51 X 10 и цеолита натрия, равная соответственно 100 и 140 мг/г. Установлено, что ионообменные свойства сорбентов понижаются с увеличением минерализации растворов [1].

По мнению некоторых исследователей, прямое извлечение цезия с помощью сорбентов можно рекомендовать для слабоминерализованных вод, а для сильноминерализованных возможно только после снятия солевой нагрузки [1].

<sup>1</sup> Доклад, прочитанный 3 ноября 1980 г. на научной сессии, посвященной 80-летию А. П. Демехина

Для нужд республики в качестве сорбентов могут быть рекомендованы высококремнистые цеолиты, обнаруженные в Армянской ССР, являющиеся прекрасными «молекулярными ситами» для очистки сточных вод, смягчения воды, разделения молекул разных размеров, сорбции из минеральных вод редких щелочных металлов, стронция и др. [3, 4, 5].

Впервые в Армянской ССР на термах Азатавана нами были проведены опыты по концентрации и разделению редких щелочных металлов на клиноптилолите и мордените, а также на ферроцианиде [3]. Было установлено, что природные высококремнистые цеолиты типа клиноптилолит и морденит могут быть использованы для сорбционного извлечения цезия из термальных вод Армении. Последнее, в таком случае, после традиционного применения в бальнеологических целях, непосредственно перед сливом, можно использовать для извлечения ценных микрокомпонентов, пропуская через селективный сорбент.

Нами проведены исследования в статических и динамических условиях по сорбции цезия и рубидия из термальных вод Азатавана и Анкавана с использованием в качестве сорбента ФЦН-71, представляющего собой неорганический катионит  $K_4Ni_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$  в калиевой форме с крупностью зерен 0.2—1.0 мм.

Состав термальных вод Азатавана и Анкавана (табл. 1) показывает, что термы Азатавана характеризуются более высокими концентрациями редких щелочных металлов по сравнению с термами Анкавана, а отношение цезия к калию выдерживается на уровне 1 : 50 (Азатаван) и 1 : 180 (Анкаван).

Таблица 1

Содержание редких щелочных металлов и калия в термах Азатавана и Анкавана\*

Термальная вода	Содержание, мг/л				Соотношение	
	Li	Rb	Cs	K	Cs : K	Cs : Rb
Азатаван	14,9	0,89	3,52	190,5	1 : 54	1 : 0,3
Анкаван	7,6	0,94	0,68	125,5	1 : 184	1 : 1,4

\* Анализы проведены в лаборатории ИМГРЭ методом пламенной фотометрии (зав. лаб. Е. А. Фабрикова).

Статическая обменная емкость катионита ФЦН-71 определялась путем контактирования исходной термальной воды (0.6 л) с катионитом (1 г) в течение одного часа на мешалке бутылочного типа с числом оборотов 72 в минуту. По истечении заданного времени контакта фильтрованием отделяли фильтрат от сорбента, который вновь контактировали со свежей порцией термальной воды. Таким образом, через сорбент было пропущено 9 литров термальной воды.

Результаты эксперимента (табл. 2, рис. 1) показывают, что за 15 часов сорбции обменная емкость катионита ФЦН-71 достигает максимальной величины по цезию и составляет 27.5 г/кг при сорбции из Азатаванских терм и 6.12 г/кг из Анкаванских терм. Следует отметить.

что при данных условиях эксперимента не была достигнута полная статическая емкость катионита по цезию (прямые 1,2 на рис. 1).

Сравнивая аналитические результаты по сорбции цезия (табл. 2), можно отметить то обстоятельство, что сорбент работал при сорбции из Анкаванских вод до проскока<sup>1</sup>, благодаря чему извлечение цезия к концу опыта достигло 100% величины. Что касается сорбции из Азатаванских вод, то проскок цезия был обнаружен во втором фильтрате и концентрация его в последнем достигла 0,93 мг/л, что составило потерю цезия с фильтратом 4,14 мг/л или 13,1%. Как известно, показателем высокого извлечения элемента на сорбент является его концентрация в конечном фильтрате (в сбросовой воде). Вышесказанное предопределило степень извлечения цезия из Азатаванских терм, равное 86,9%, а из Анкаванских—100%.

Однако, независимо от концентрации цезия в термах Анкавана и Азатавана ( $C_{сАн} : C_{сАз} = 1 : 5$ ) элемент хорошо сорбируется на катионит ФЦН-71.

Наряду с полной сорбцией цезия из термальных вод достоин упоминания тот факт, что отношение емкостей катионита по цезию ( $A_{сАн} : A_{сАз} = 1 : 4,5$ ) близки к отношению концентраций цезия в термах Анкавана и Азатавана ( $C_{сАн} : C_{сАз} = 1 : 5$ ).

Таблица 2

Результаты сорбции цезия и рубидия из термальных вод Азатавана и Анкавана

Технологические показатели	Единица измерения	Цезий		Рубидий	
		Азатаван	Анкаван	Азатаван	Анкаван
Содержание элемента в исходной термальной воде	мг/л	3,52	0,68	0,89	0,94
Статические условия					
Количество элемента в объеме терм. воды (9 л), проконтактированной с катионитом ФЦН-71	мг	31,68	6,12	8,00	8,46
Емкость катионита ФЦН-71	г/кг	27,54	6,12	5,83	7,90
Извлечение элемента на катионит	%	86,90	100,0	72,80	93,40
Динамические условия					
Объем термальной воды, пропущенный через катионит	л	2,173	2,198	2,173	2,198
Количество элемента в этом объеме	мг	7,648	1,495	1,934	2,066
Емкость катионита ФЦН-71	г/кг	7,627	1,493	1,816	—
Извлечение элемента на катионит	%	99,70	99,800	93,900	—

Экспериментальные результаты, сведенные в таблицу 2, позволяют констатировать, что при указанных режимах опытов одновременно с сорбцией цезия происходит сорбция рубидия.

<sup>1</sup> При проскоке концентрация элемента в фильтрате составляет 5% от исходного содержания.

Выявлено, что при примерно равных концентрациях рубидия в термах Азатавана и Анкавана соответственно 0,89 и 0,94 мг/л максимальная емкость катионита по рубидию из терм Азатавана составляет 5,8 г/кг, из терм Анкавана 7,9 г/кг, а извлечение достигает соответственно 72,8 и 93,4%

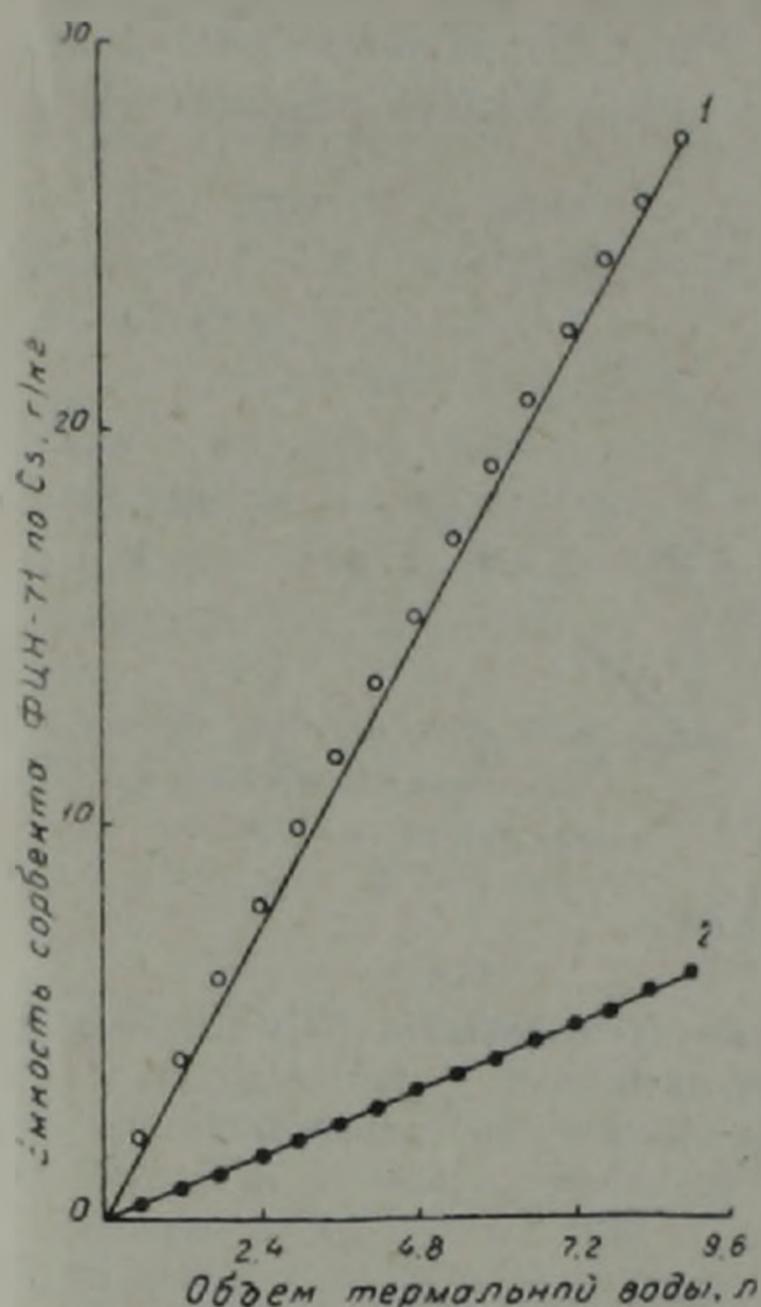


Рис 1

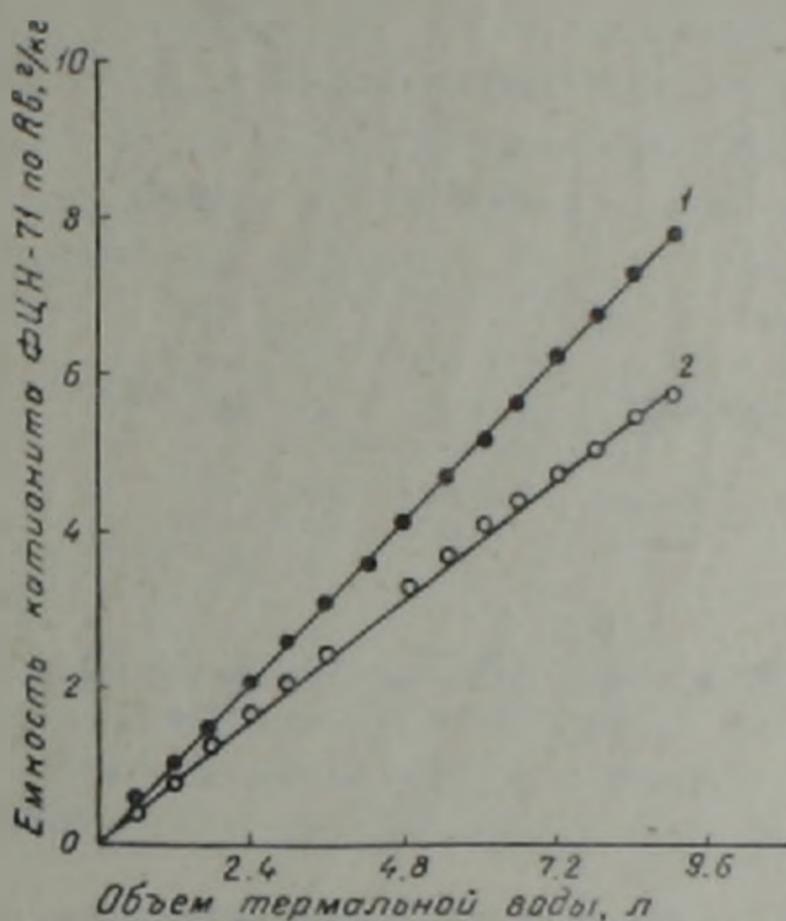


Рис. 2

Рис. 1. Сорбция цезия на катионит ФЦН-71 из терм Азатавана (1) и Анкавана (2).  
Рис. 2. Сорбция рубидия на катионит ФЦН-71 из терм Анкавана (1) и Азатавана (2).

Очевидно, определяющую роль при сорбции играет соотношение цезия и рубидия в исследуемых термах. Так, например, при отношении  $Cs : Rb = 1 : 0,3$  (Азатаван) потери рубидия с фильтратом достигают 27,2%, а при отношении  $Cs : Rb = 1 : 1,4$  (Анкаван) потери минимальны и составляют 6,6%, поэтому и происходит практически полная сорбция рубидия на катионит.

В остальном сорбция рубидия происходит однотипно с сорбцией цезия (прямые 1,2 на рис. 2).

Процесс сорбции цезия и рубидия из термальных вод Азатавана и Анкавана в динамических условиях осуществлялся в стеклянной колонке сечением 1,13 см<sup>2</sup>, высотой 30 см и диаметром 1,2 см с перфорированным дном, сужающимся к концу по типу пипетки, снабженной зажимом, с помощью которой регулируется скорость потока.

В колонку помещался катионит ФЦН-71 в количестве 1 грамма. Исходная термальная вода из напорного сосуда поступает в верхнюю часть колонки, фильтруется через сорбент и собирается в приемную ем-

кость при заданном объеме и времени прохождения потока. Скорость потока варьировала от 1,0 до 6,6 мл/см<sup>2</sup>·минут. Фильтраты и катионит по окончании опыта анализировали на содержание элементов методом пламенной фотометрии.

Результаты опытов (табл. 2) показывают, что катионит ФЦН-71 в данных условиях опыта не достиг полного насыщения. Как видно из рисунков 3 и 4, динамическая емкость катионита невелика и составляет соответственно 7,6 и 1,8 г/кг, что объясняется малым объемом (2, 1)

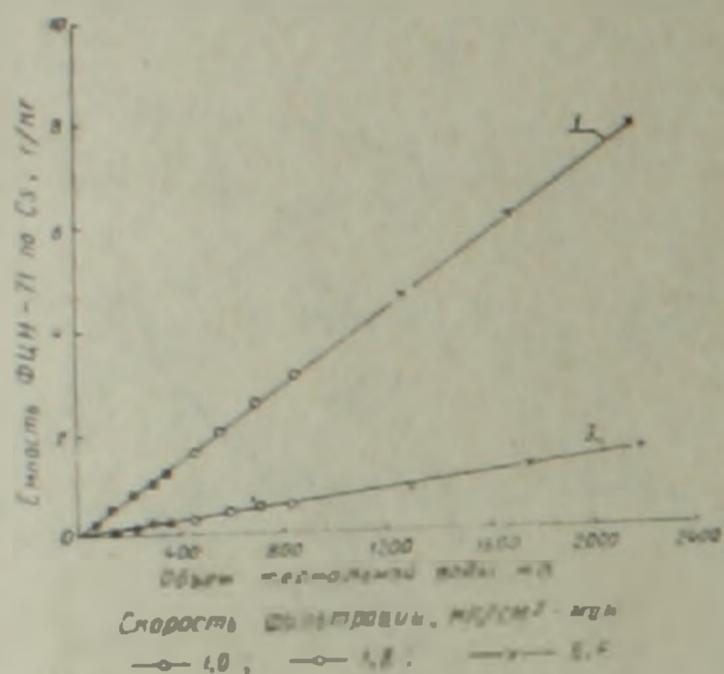


Рис. 3

Рис. 3. Сорбция цезия из термальных вод Азатавана (1) и Анкавана (2) в зависимости от скорости фильтрации потока.

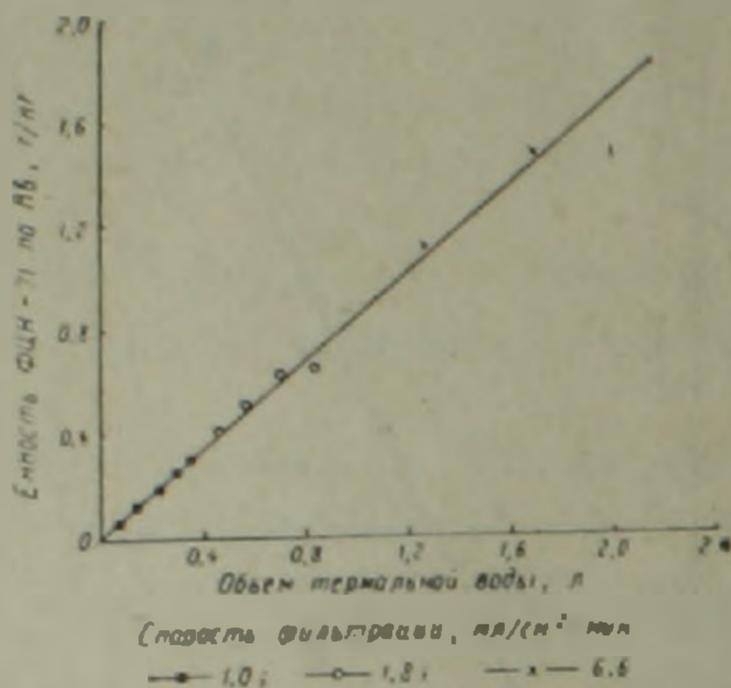


Рис. 4

Рис. 4. Сорбция рубидия из Азатаванских терм в зависимости от скорости фильтрации потока.

термальной воды, пропущенным через сорбент.

Однако, сорбция цезия из терм Азатавана и Анкавана на катионит происходит практически полностью на 99,7–99,8%. При этом потери с фильтратом минимальны—0,2 и 0,3%.

Необходимо отметить, что увеличение скорости фильтрации с 1,0 до 6,6 мл/см<sup>2</sup>·мин не ухудшает показатели сорбции цезия и рубидия, о чем свидетельствуют прямые на рис. 3 и 4.

Последнее обстоятельство имеет определяющее значение в сорбционной технологии извлечения металлов, так как способствует большему КПД сорбционной аппаратуры, позволяет сократить их количество, время нахождения продуктов в процессе, повысить производительность без ухудшения сорбционных показателей.

В связи с вышесказанным, динамические условия опыта можно считать наиболее приближенными к производственным условиям и более эффективными с точки зрения кинетических, сорбционных характеристик сорбента, а также всего процесса в целом.

Таким образом, изучение процесса сорбционного извлечения редких щелочных металлов из термальных вод Азатаванского и Анкаванского месторождений показало целесообразность применения искусственного ферроцианида никеля, типа ФЦН-71, как наиболее эффективного и высокоселективного сорбента по отношению к ионам цезия и рубидия.

Резюмируя вышесказанное, можно сделать следующие выводы:

1. Экспериментально установлено, что независимо от содержания цезия в термальных водах сорбция его на катионит ФЦН-71 происходит практически полностью. Отмечено, что соотношение  $Cs : K = 1 : 50$  (Азатаван) и  $Cs : K = 1 : 200$  (Анкаван) не изменяет характера сорбции.

2. Из термальных вод Азатавана и Анкавана примерно с равным содержанием рубидия сорбция его на катионит ФЦН-71 происходит однократно и практически полностью.

3. Установлено также, что увеличение скорости потока с 1 до 6,6 мл/см<sup>2</sup>·мин способствует повышению ёмкости катионита по цезию и рубидию из термальных вод.

4. Термальные воды Азатавана и Анкавана после традиционного их использования в бальнеологии перед сбросом можно рассматривать как комплексное полезное ископаемое и рекомендовать для извлечения цезия и рубидия сорбционным методом, наиболее приемлемым из-за минимальных материальных и энергетических затрат.

Институт геологических наук  
АН Армянской ССР

Поступила 5 XI 1980

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Калугина В. П., Клименко И. А., Зиновьева С. С., Кротова А. В. Извлечение цезия из природных вод. V Всесоюзная конференция по химии и технологии редких щелочных элементов. «Наука», М., 1977.
2. Халатян Э. С. Распределение бора в минеральных водах Армянской ССР. Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1980.
3. Халатян Э. С., Арутюнова М. Н. О возможности сорбционного извлечения редких щелочных металлов из термальных вод Малого Кавказа. Известия АН Арм. ССР, Науки о Земле, № 1, 1978.
4. Челищев Н. Ф., Крюков В. Л., Володин В. Ф. Концентрирование и разделение редких щелочных металлов на клиноптилолите и мордените. V Всесоюзная конференция по химии и технологии редких щелочных элементов. «Наука», М., 1977.
5. Шевченко Т. П., Ганлев В. П., Пахолков В. С. Сорбция ионов щелочных элементов катионитами. V Всес. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов. «Наука», М., 1977.