

Э. С. ХАЛАТЯН, М. Н. АРУТЮНОВА

О ВОЗМОЖНОСТИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД МАЛОГО КАВКАЗА

В последние годы большое внимание уделяется изучению микрокомпонентного состава термальных вод [1, 2]. В термах наряду с повышенными концентрациями ряда ценных компонентов обнаружены также и повышенные содержания редких щелочных металлов. Обычно повышенные концентрации редких щелочных металлов связаны с углекислыми термальными водами гидрокарбонатно-хлоридного натриевого состава.

Один из авторов [4, 5] настоящего сообщения изучал термы Малого Кавказа и сопоставил их состав с термальными водами областей современного вулканизма, рассматривая термальные воды как комплексное полезное ископаемое. Термальные воды—источник, из которого можно извлекать ценные микрокомпоненты: бор, редкие щелочные металлы, германий и другие. Обычно рост концентраций редких щелочных металлов в термальных водах, металлоносных рассолах возрастает с увеличением общей минерализации воды. Часто концентрации лития в подземных водах преобладают над концентрациями рубидия, а рубидий—над цезием. Однако известны случаи, когда концентрация цезия превышает над концентрацией рубидия—Чили, Болгария, Большой и Малый Кавказ и др.

Известны технологические схемы, позволяющие извлекать редкие щелочные металлы из сточных и минерализованных вод [3]. В США известны случаи консервации месторождений твердых полезных ископаемых и извлечения отдельных металлов из термальных вод и металлоносных рассолов.

Целью настоящего сообщения является доказать возможность извлечения редких щелочных металлов из термальных вод, применяя синтетические сорбенты, а также высококремнистые цеолиты—клиноптилолиты Ноемберянского района Армянской ССР.

Испытания, проведенные над термальными водами Паужетки, Тарумовки и Азатавана, имеющими хлоридно-гидрокарбонатный натриевый состав, показали, что для вод Азатаванского месторождения лучшую кинетику сорбции цезия имеет сорбент ФЦН-71; это объясняется более высоким соотношением $Cs:K^*$, характерным для азатаванской термальной воды.

* Для Азатавана $Cs:K=1:50$, для Тарумовки соответственно 1:1000, а для Паужетки—1:700. Содержание в исследуемой термальной воде: $Li—13,22$ мг/л, $Rb—0,8—1,0$ и $Cs—4,0$ мг/л.

Для выяснения закономерностей сорбции цезия, рубидия и лития в зависимости от количества катионита в растворе, нами был проведен эксперимент в статических условиях. Склянки с раствором (0,5 л) и катионитом (от 1 до 10 мл) помещались на мешалку бутылочного типа с числом оборотов 72 об/мин. Продолжительность контакта составляла 1 час. После окончания опыта фильтрат отделялся от сорбента и продукт подвергался анализу*. В качестве сорбентов применялись природные сорбенты—клиноптилолит и натриевый морденит и искусственный ферроцианид никеля $K_4Ni_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$ в калиевой форме (ФЦН-71), известный как хороший сорбент для извлечения цезия [3].

Результаты эксперимента, сведенные в таблицу 1, показывают, что с увеличением навески катионита ФЦН-71 от 1 до 10 мл емкость его по цезию уменьшается от 1,56 до 0,15 г/кг. Достигнутая максимальная емкость по цезию и рубидию составляет соответственно 1,56 и 0,5 г/кг при навеске сорбента 1 мл. При этом сорбция лития на катионит не наблюдалась.

Таблица 1

№ опыта	Навеска катионита, мл	Содержание Cs в фильтрате, мг/л	Емкость катионита по цезию, г/кг		Емкость катионита, г/кг	
			расчетная	аналитическая	Rb	Li
1—1	1	<0,5	1,56	1,59	0,50	<0,005
1—2	2	<0,5	0,78	0,77	0,24	<0,005
1—3	5	<0,5	0,31	0,24	0,05	<0,005
1—4	10	<0,5	0,15	0,12	0,05	<0,005

На рис. 1 представлена кривая распределения цезия и рубидия в зависимости от количества сорбента. Как видно из графика, целесообразно работать с малыми навесками катионита в пределах до 1 мл.

Для определения оптимального времени сорбции цезия на катионит ФЦН-71 нами проводился эксперимент в тех же статических условиях в течение 30 часов. При этом навеска катионита составляла 1 мл (1,28 г), а объем исходного раствора—0,8 л. Общий объем термальной воды, пропущенной через катионит, составил 9,6 л.

Данные табл. 2 и кривая рис. 2 показывают, что за 12 часов контакта катионит достигает максимальной емкости по цезию (2,2 г/кг) и 88% извлечения на катионит.

Нами изучена кинетика сорбции и на других сорбентах—клиноптилолите и натриевом мордените. Экспериментальные данные, сведенные в таблицу 3, показывают, что конечная емкость клиноптилолита по цезию после пропускания 9,6 л термальной воды составляет менее 0,03 г/кг, натриевого морденита—1,24 г/кг, ФЦН-71—9,87 г/кг.

* Анализы проводились в лаборатории ИМГРЭ методом пламенной фотометрии (зав. лабораторией Е. А. Фабрикова).

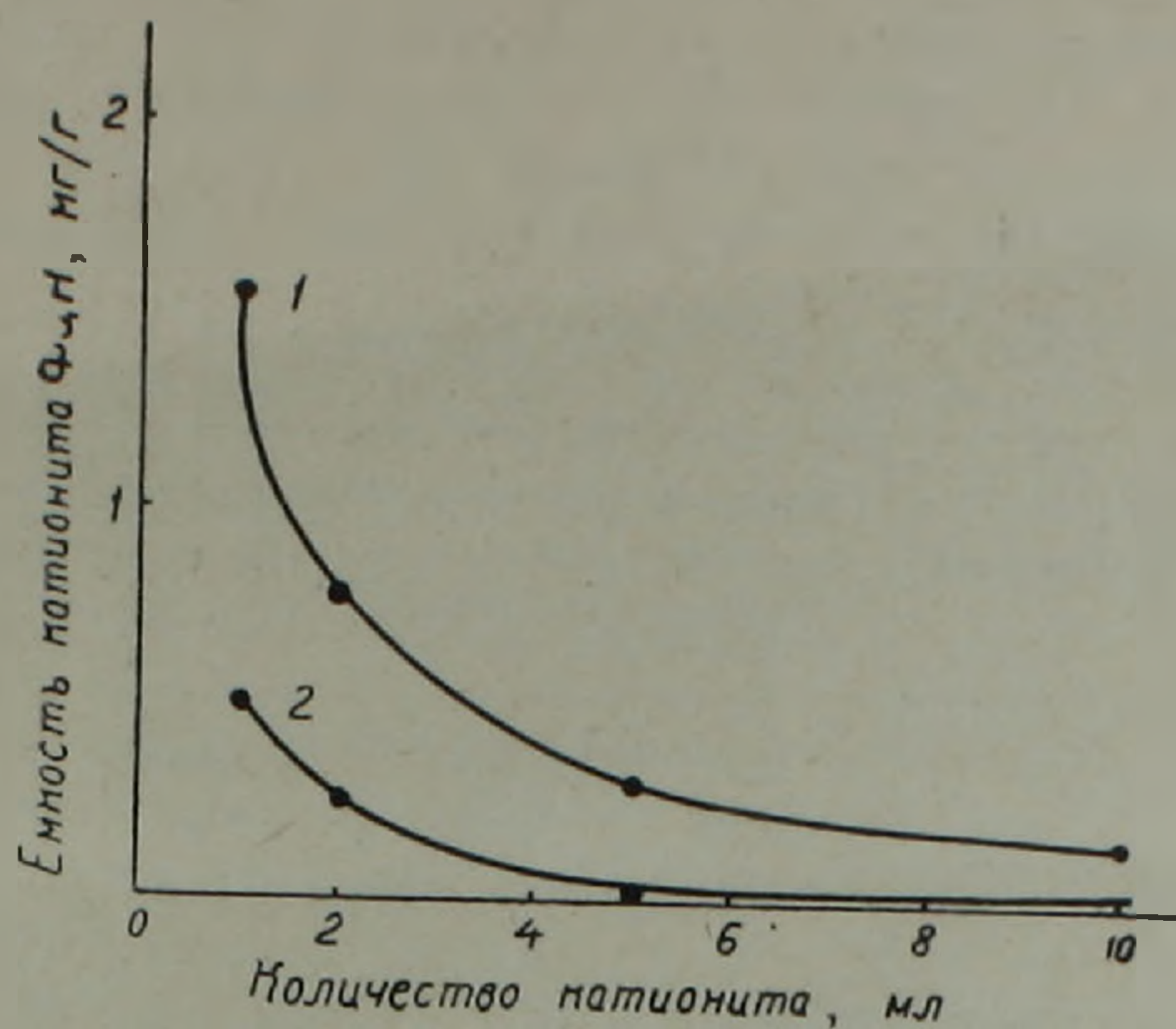


Рис. 1. Зависимость емкости катионита ФЦН-71 от количества его в растворе. 1—емкость катионита по цезию, 2—емкость катионита по рубидию.

Таблица 2

Продолжительность контакта, час	Емкость катионита ФЦН-71 по Cs, г/кг	Сорбировано катионитом цезия в %
1	2,10	85,0
3	1,95	80,0
6	2,03	83,0
9	2,15	86,2
12	2,20	88,0
18	2,08	86,0
24	2,12	84,5
30	2,07	83,2

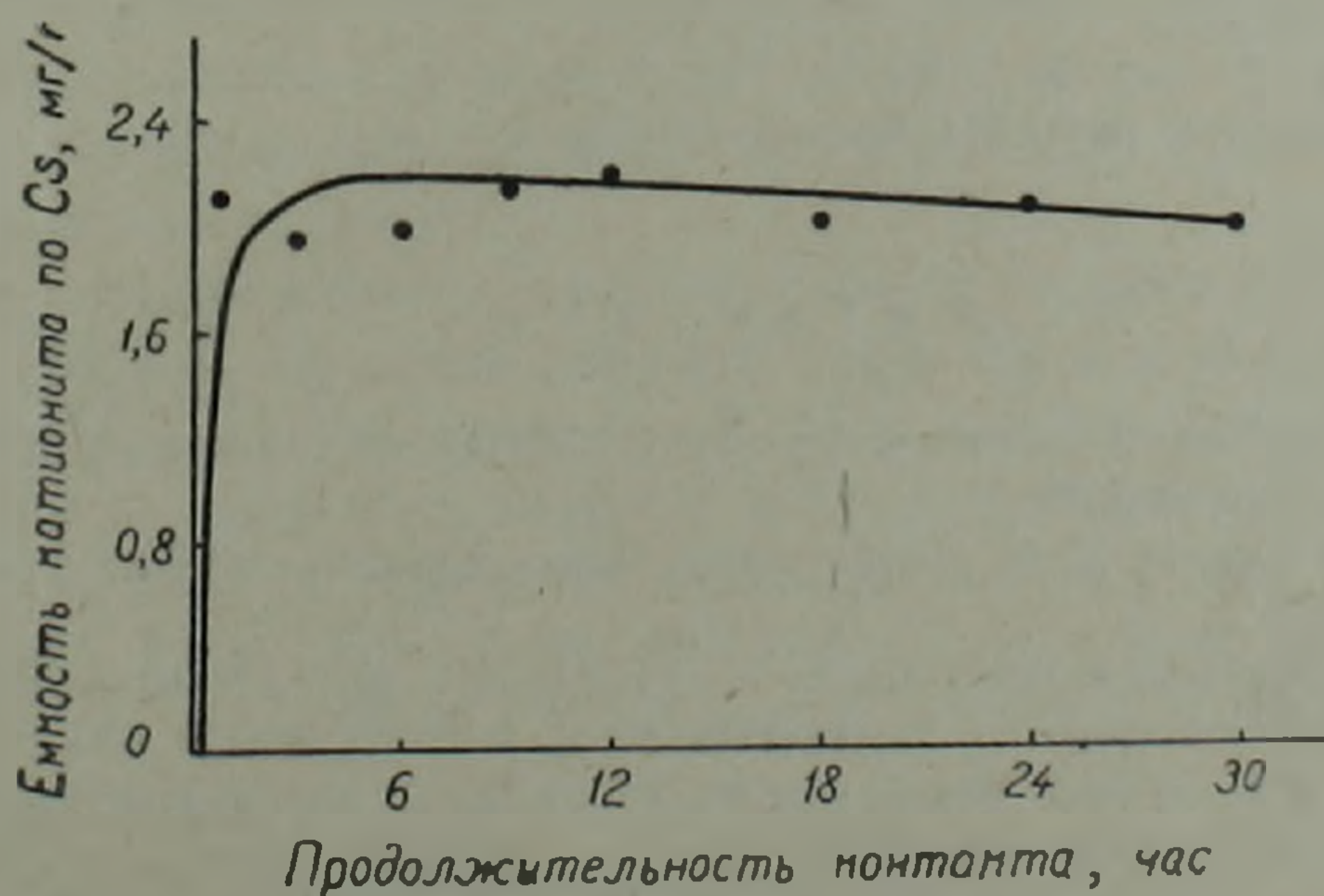


Рис. 2. Кинетика сорбции цезия катионитом ФЦН-71.

По литию емкость сорбентов соответственно достигает 0,02, 0,01 и менее 0,005 г/кг. Для сорбции лития можно предложить другие искусственные сорбенты, а также анальцимы.

Емкость испытанных катионитов по рубидию минимальная (менее 0,05 г/кг).

Таблица 3

Элементы	Конечная ёмкость катионита, г/кг		
	Клиноптилолит	Натриевый морденит	ФЦН-71
<i>Li</i>	0,02	0,01	0,005
<i>Rb</i>	<0,05	<0,05	<0,05
<i>Cs</i>	0,03	1,24	9,87

Резюмируя вышесказанное, можно сделать следующие выводы:

1. Подтверждается общая закономерность о целесообразности использования малых количеств сорбента для максимального извлечения металлов (цезия, рубидия).

2. Установлена оптимальная навеска сорбента ФЦН-71—1 мл (1,28 г). Емкость катионита при этом по цезию в три раза выше емкости по рубидию.

3. Сорбция лития при данных условиях эксперимента не наблюдалась.

4. Кинетика сорбции позволила установить, что максимальная емкость катионита ФЦН-71 по цезию достигается за 12 часов контакта и составляет 2,2 г/кг. Другие сорбенты—клиноптилолит и натриевый морденит показали минимальную емкость по исследуемым металлам.

5. Термальные минеральные воды Малого Кавказа являются потенциальным комплексным источником для извлечения ценных микрокомпонентов из вод.

Институт геологических наук АН Армянской ССР

Поступила 15.VI.1977.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арсанова Г. И. Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей. «Наука», Новосибирск, 1974.
2. Басков Е. А., Сурков С. Н. Гидротермы Тихоокеанского сегмента Земли. «Недра», Москва, 1975.
3. V Всесоюзная конференция по химии и технологии редких щелочных элементов (тезисы докладов). «Наука», Москва, 1977.
4. Халатян Э. С. Выделение Малокавказской бороносно-редкощелочнометалльной провинции углекислых вод. ДАН Арм. ССР, т. 48, № 2, 1974.
5. Халатян Э. С. Новые сведения о термальных водах Приараксинской зоны. ДАН Арм. ССР, т. 48, № 3, 1974.