



ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ В ПЕРЕРАБОТКЕ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД

В. К. Леонтьев¹, О. Н. Кораблева¹, Е. А. Гирба¹, Д. В. Макарецв²

Валерий Константинович Леонтьев, канд. техн. наук, доцент; Ольга Николаевна Кораблева, канд. хим. наук, доцент; Евгений Анатольевич Гирба, канд. техн. наук, доцент; Дмитрий Владимирович Макарецв
¹Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, leontievvk@ystu.ru; korablevaon@yandex.ru; girbaea@ystu.ru

²ООО «Главная региональная энергетическая система», Ярославль, Россия, makar-bragino@yandex.ru

Ключевые слова:

геотермальные воды, литий, адсорбция, адсорбент, изотерма адсорбции, объемный коэффициент массоотдачи, время насыщения начального сечения слоя, высота слоя адсорбента, время адсорбции

Аннотация. Рассмотрены способы извлечения лития из геотермальных вод. Представлена технологическая схема получения литиевых продуктов из высокоминерализованных рассолов и приведен расчет количеств получаемых продуктов. Разработана новая конструкция адсорбера для поглощения ионов лития гидроксидом алюминия. Рассчитан необходимый расход геотермальных вод, проходящий через адсорбер.

Для цитирования:

Леонтьев В.К., Кораблева О.Н., Гирба Е.А., Макарецв Д.В. Применение процесса адсорбции в переработке геотермальных вод // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 2. С. 44-50. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-2>

Введение

Отличительные физические и химические свойства лития обусловили широкий спектр его использования в таких областях промышленности, как автомобилестроение при производстве аккумуляторов, черной и цветной металлургии для раскисления и изменения физико-химических свойств сплавов, ядерной и атомной энергетике при производстве трития. По прогнозам экспертов общемировое потребление лития к 2025 г. увеличится до 200000 т/г [1].

Основными источниками добычи лития являются комплексные редкометалльные гранитные пегматитовые месторождения и поверхностная и межзерновая рапа соляных отложений и озер. На сегодняшний день литий обычно добывают из земли в процессе, требующем большого количества воды или из соленой воды, высушенной в больших бассейнах для выпаривания соли [2].

В связи с быстрым ростом литиевой экономики и отсутствием на сегодняшний день добычи соединений лития на территории Российской Федерации появляется необходимость разработать методы извлечения лития из гидроминерального сырья.



Основная часть

Перспективным на сегодняшний день является получение лития из геотермальных вод. Важно отметить, что 78% природных запасов лития сосредоточено в геотермальных водах [1]. Эти запасы, благодаря своим характерным физико-химическим свойствам, широко используются в различных отраслях промышленности в России и за рубежом, включая отрасли, имеющие стратегическое значение.

В ЗАО «ЭКОСТАР НАУТЕХ» в Новосибирске разработана технология и аппаратура, которые позволяют получить после десорбции лития с сорбента раствора хлорида лития с примесями Mg, Ca и осуществлять их переработку на востребованные соединения лития: хлорид, гидроксид, карбонат, бромид, фторид. Это существенно снижает себестоимость товарных продуктов за счет комплексного использования указанного сырья с извлечением брома, магния, кальция и других ценных компонентов [3].

Геотермальные воды, добываемые на территории Ярославской области, обладают низким значением теплоэнергетического потенциала и в настоящее время используются как антигололедный реагент. Анализ состава Медягинской скважины показывает наличие ценных химических элементов и соединений и, как следствие, актуальность задачи комплексной переработки термальных вод не вызывает сомнения. Исходя из массовой доли и производительности скважины, перспективными химическими соединениями в отношении возможной промышленной переработки являются хлориды натрия, кальция, магния, калия, а также бромид калия и йодид калия, реактивный бром и йод.

Наиболее ценным соединением геотермальных вод Медягинской скважины является хлорид лития.

Эффективным способом извлечения лития из водных растворов является адсорбция с использованием алюмосодержащих материалов (включая активный гидроксид алюминия) в качестве сорбентов. Явление адсорбции связано с наличием сил притяжения между молекулами адсорбента и молекулами поглощаемого вещества. Комплексное рассмотрение равновесных закономерностей позволяет выявить оптимальные условия осуществления процесса.

Адсорбция в слое неподвижного адсорбента является непрерывным процессом, и концентрация поглощаемого вещества изменяется по времени и в пространстве. Примем, что жидкость в количестве G , проходя через слой высотой dH , изменяет свою концентрацию на dY (рис. 1).

Жидкость отдает поглощаемого компонента (п.к.) за время $d\tau$: $-Gd\bar{Y}d\tau$.

За время $d\tau$ концентрация в выделенном элементе увеличится на $d\bar{X}$: $S_{\text{ап}}dH\rho_{\text{н}}d\bar{X}$.

Совместное решение этих уравнений позволяет получить уравнение материального баланса для периодического процесса адсорбции: $-Gd\bar{Y}d\tau = S_{\text{ап}}dH\rho_{\text{н}}d\bar{X}$.

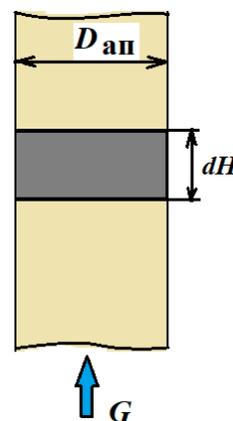


Рис. 1. К выводу уравнения материального баланса периодического процесса адсорбции



Последнее уравнение используется для определения изменения относительной массовой концентрации поглощаемого компонента в жидкой фазе $d\bar{Y}$.

В зависимости от скорости жидкой смеси, формы изотермы адсорбции, размера, формы и укладки зерен адсорбента, концентрации адсорбтива, а также других условий проведения процесса в неподвижном слое адсорбента, определяющее влияние на общую скорость адсорбции может иметь скорость внешнего массопереноса (характеризуемая величиной β_{yV}) или скорость внутреннего массопереноса β_{xV} . Очень часто влияние внешне- и внутридиффузионного сопротивления на величину K_{yV} соизмеримо, причем их относительное влияние изменяется по длине зоны массопередачи.

Несмотря на то, что адсорбция лития активным гидроксидом алюминия изучалась на протяжении длительного времени, результаты разных авторов не во всем совпадают, а в некоторых случаях противоречат друг другу.

Концентрация LiCl в геотермальной воде, добываемой из Медягинской скважины, составляет 0,059 кг/м³. Производительность этой скважины составляет 5 м³/ч воды. Для более эффективного извлечения ионов лития из геотермальных вод необходимо увеличить концентрацию LiCl в 7-10 раз. После предварительного удаления части растворителя (воды) в выпарном аппарате доводим концентрацию до 0,5 г/л [4-6]. При этом необходимо выпарить 4,41 м³/ч воды. Тогда расход концентрированных геотермальных вод через адсорбер составит 0,59 м³/ч.

При разработке технологии переработки геотермальных вод, добываемых на территории Ярославской области, были выделены следующие этапы: получение концентрата путем выпаривания части растворителя, адсорбция ионов лития активным гидроксидом алюминия, получение других ценных продуктов с использованием процессов отжима, обжига и сушки.

На рис. 2 представлена технологическая схема получения различных видов продукции из геотермальных вод [2].



Рис. 2. Технологическая схема переработки геотермальных вод



Для увеличения эффективности процесса адсорбции на кафедре "Химическая технология органических веществ" Ярославского государственного технического университета была разработана новая конструкция адсорбера для извлечения ионов лития из геотермальных вод (рис. 3) [7]. Аппарат предложенной конструкции может быть использован для улавливания ценных и вредных веществ или ионов из жидких гомогенных систем в нефтехимической, химической, машиностроительной, лакокрасочной и других отраслях промышленности.

Адсорбция протекает на неподвижном слое зернистого адсорбента активным гидроксидом алюминия, который находится в виде «стационарного» слоя внутри аппарата. Вследствие большой поверхности на единицу объема адсорбента данный способ извлечения ионов лития является эффективным.

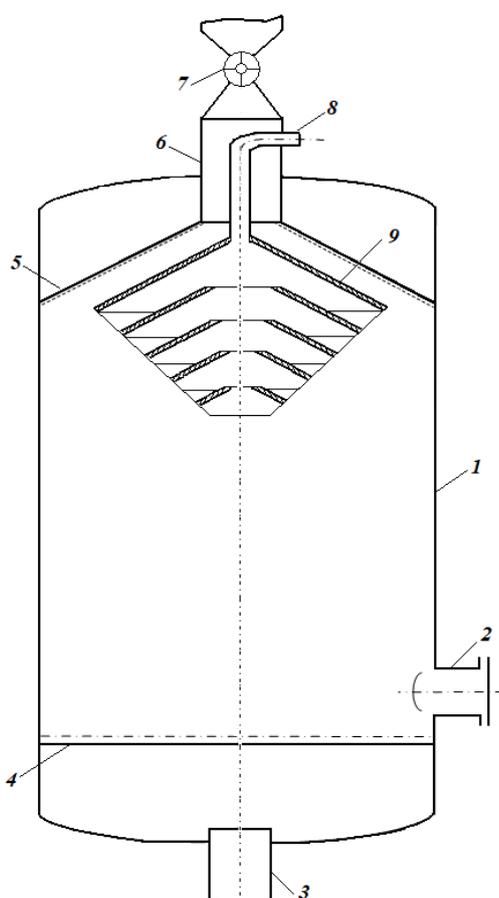


Рис. 3. Высокоэффективный адсорбер с каскадной ударно-струйной форсункой: 1 – корпус; 2 – люк для выгрузки насыщенного адсорбента; 3 – выходной патрубок для вывода жидкости; 4 – нижняя решетка; 5 – верхняя решетка, выполненная в виде усеченного конуса; 6 – верхний патрубок; 7 – герметичный затвор; 8 – патрубок ввода геотермальных вод; 9 – каскадная ударно-струйная форсунка

Обрабатываемая гомогенная жидкость через патрубок 8 поступает в каскадную ударно-струйную форсунку для распыления жидкости 9, имеющую большое количество отверстий для выхода жидкости. Пройдя через эти отверстия насадки, жидкость распадается на капли с образованием полидисперсного факела и равномерно распределяется по всему объему адсорбента. Извлекаемый компонент поглощается адсорбентом, а обработанная жидкость проходит через нижнюю решетку 4 и вытекает через выходной патрубок 3. Чтобы не допустить выхода обрабатываемой жидкости через патрубок 6, на нем



установлен герметичный затвор 7. После насыщения адсорбента извлекаемым (целевым) компонентом он выгружается через люк 2 и поступает на дальнейшую переработку (десорбцию).

Техническим результатом предлагаемой конструкции является решение проблем, связанных с повышением степени поглощения целевого компонента за счет уменьшения застойных зон в аппарате. Это достигается установкой каскадной ударно-струйной форсунки в адсорбер в верхней части устройства для распыления жидкости.

Опираясь на литературные теоретические и экспериментальные данные проведен расчет разработанного адсорбционного аппарата [5]. Размеры адсорбера: высота $H_0 = 200$ мм, $D = 150$ мм. Адсорбент – гидроксид алюминия.

По литературным данным [9] была построена изотерма адсорбции для системы Li^+ – вода – $\text{Al}(\text{OH})_3$, зависимость равновесной концентрации извлекаемого компонента от концентрации адсорбируемого вещества в смеси при постоянной температуре, которая представлена на рис. 3.

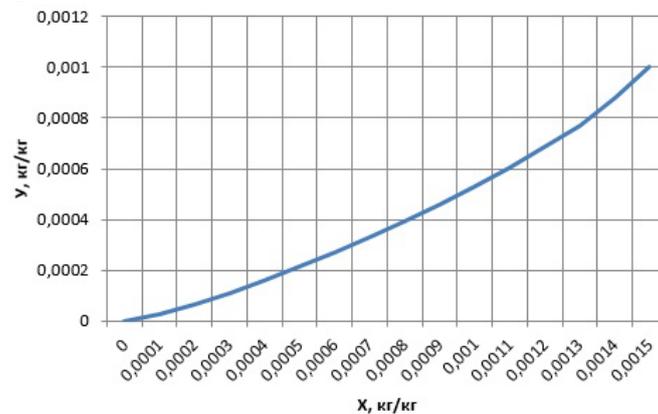


Рис. 3. Зависимость равновесной концентрации извлекаемого компонента от концентрации адсорбируемого вещества в смеси при постоянной температуре (изотерма адсорбции для системы Li^+ – вода – $\text{Al}(\text{OH})_3$)

Концентрация адсорбируемого вещества в смеси зависит от давления и температуры, с увеличением температуры – уменьшается, с увеличением давления – увеличивается. Основной характеристикой адсорбента является его активность, которая выражается весовым количеством поглощаемого вещества в процентах от веса или объема поглотителя.

Нами был проведен расчет времени адсорбции для разработанного вертикального адсорбера.

$$\text{Массовый расход воды: } G_{\text{H}_2\text{O}} = \rho \cdot V_{\text{H}_2\text{O}},$$

По изотерме адсорбции (см. рис. 1) при $Y_1 = 0,0005$ кг/кг равновесная концентрация LiCl в гидроксиде алюминия составит $X^* = 0,00096$ кг(LiCl)/кг(адсорбент). Принимаем концентрацию насыщения в начальном сечении слоя $X_n = 0,98 \cdot X^* = 0,00094$ кг (LiCl)/кг (адсорбент).

Продолжительность насыщения слоя адсорбента высотой 1 м рассчитывается по уравнению:

$$k = \frac{S \cdot \rho_{\text{H}} \cdot X_{\text{H}}}{G_{\text{H}_2\text{O}} \cdot Y_1}.$$



Время насыщения начального сечения слоя (τ_0):

$$\tau_0 = \frac{\rho_H}{\beta_{об} \cdot f} \int_0^{X_H} \frac{dX}{Y_1 - Y_1^*},$$

где $\beta_{об}$ – объемный коэффициент массоотдачи ионов лития в воде, $\frac{\text{кг}}{\text{м}^2} \cdot \text{с} \cdot \frac{\text{кг}}{\text{кг}}$.

Для определения коэффициента массоотдачи ионов лития в воде рассчитывается коэффициент молекулярной диффузии адсорбтива в жидкости при температуре процесса (ионов лития в воде) по уравнению [9]:

$$D_{\Gamma} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{A \cdot B \cdot \sqrt{\mu} \cdot (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}},$$

где A и B – поправочные коэффициенты: для воды $B=4,7$; для лития $A=1$;

V_A, V_B – удельные мольные объемы компонентов, $\text{см}^3/\text{моль}$

$M_A; M_B$ – молярные массы для воды и для лития соответственно.

Коэффициент молекулярной диффузии используется для характеристики переноса ионов лития в воде.

Непосредственно расчет коэффициента массоотдачи для ионов лития в воде проводится из критериального уравнения (для турбулентного режима движения – $Re > 10000$):

$$Nu_{\Gamma} = 0,53 \cdot Re^{0,54} \cdot Pr^{0,2},$$

где Pr – критерий Прантля (диффузионный): $Pr = \frac{\nu}{D_{\Gamma}}$,

Re – критерий Рейнольдса: $Re = \frac{W \cdot d_{\text{экв}}}{\mu_{\text{см}}}$,

W – массовая скорость: определяется отношением массового расхода среды на порозность слоя адсорбента $W = \frac{Q \cdot \rho_{\text{см}}}{\varepsilon}$,

$d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр (характерный линейный размер): $d_{\text{экв}} = \frac{4 \cdot \varepsilon}{f}$, f – удельная поверхность адсорбента, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Коэффициент массоотдачи определяем по уравнению [9, 10] $\beta_{об} = \frac{Nu_{\Gamma} \cdot D_{\Gamma}}{d_{\text{экв}}}$.

Высота слоя поглотителя, эквивалентная одной единице переноса: $h = \frac{G_{H_2O}}{\beta \cdot f \cdot S}$.

Находим высоту H слоя адсорбента: $H = n \cdot h$, n – число единиц переноса (определяется графически с использованием линии равновесия (см. рис. 1) и линии рабочих концентраций). Разность концентраций определяет движущую силу процесса.

Продолжительность процесса адсорбции: $\tau = \tau_0 + k \cdot (H - H_0)$.

Процесс адсорбции прекращают, когда концентрация ионов лития на выходе из аппарата достигает заранее заданной величины проскока.

Используя исходные данные для расчета, получаем следующие результаты:

$$k=121,5405 \text{ с/м}; \beta_{об}=0,00149 \frac{\text{кг}}{\text{м}^2} \cdot \text{с} \cdot \frac{\text{кг}}{\text{кг}}; \tau_0=1805 \text{ с}; H=47,3385 \text{ м}; \tau=7534 \text{ с} \approx 2 \text{ ч}.$$

В результате процесса адсорбции получается ЛАК – литиево-алюминиевый концентрат, который является исходным сырьем для получения чистого лития или литиевых продуктов.



Выводы

При отсутствии равновесных данных была построена изотерма адсорбции для системы Li^+ – вода – $\text{Al}(\text{OH})_3$ с использованием коэффициента аффинности, который был определен как отношение адсорбционных потенциалов при одинаковых значениях адсорбционного объема адсорбции двух разных адсорбатов на адсорбенте – гидроксиде алюминия.

Для разработанной новой конструкции высокоэффективного адсорбера определена равновесная концентрация, рассчитан основной показатель процесса – время адсорбции, определены основные конструктивные размеры – диаметр и высота аппарата. Расчет произведен исходя из производительности и состава Медягинской скважины Ярославского региона.

Список источников

1. **Коган Б.И.** Редкие металлы. Состояние и перспективы. М.: Изд-во «Наука», 1976. 356 с.
2. **Леонтьев В.К., Кораблева О.Н., Бурцева В.М.** Технологические процессы получения различных видов продукции из геотермальных вод // *Сборник трудов международной научной конференции Полифункциональные химические материалы и технологии (Томск 2015 г.)*. Томск: Изд-во НИТГУ, 2015. С 75-78.
3. **Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д., Мамылова Е.В.** Селективный сорбент для лития из хлоридных высокоминерализованных рассолов // *Известия Томского политехнического университета*. 2004. Т. 307, № 7. С. 76-79.
4. **Леонтьев В.К., Кораблева О.Н., Гирба Е.А.** Применение выпаривания в процессе переработки геотермальных вод // *От химии к технологии. Шаг за шагом*. 2022. Т. 3, № 3. С. 65-69. DOI: 10.52957/27821900_2022_03_65. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no3>
5. **Леонтьев В.К., Кораблева О.Н.** Интенсификация процесса выпаривания // *Вестник ТГТУ*. 2020. Т. 26, № 1. С. 85-90. DOI: 10.17277/vestnik.2020.01
6. **Leont'ev V.K., Korableva O.N., Soboleva L.M.** Crystallizing Evaporator Chemical and Petroleum Engineering // *Chem. Petrol. Eng.* 2019. Vol. 54, no. 9-10, pp. 708-710. URL: <https://doi.org/10.1007/s10556-019-00537-511>.
7. Патент № 169692 РФ. Адсорбер / **Леонтьев В.К., Гирба Е.А., Кораблева О.Н., Соболева Л.М., Осипова М.М.** Опубл. 28.03.2017. Бюл. № 10.
8. **Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.** Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: Учебное пособие для вузов. М.: ООО ТИД «Альянс», 2005. 576 с.
9. **Плановский А.Н., Рамм В.М., Каган С.З.** Процессы и аппараты химической технологии. М.: Изд-во «Химия». С. 1967- 848.
10. **Гельперин Н.И.** Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Изд-во «Химия», 1981. 812 с.

Поступила в редакцию 03.05.2023

Одобрена после рецензирования 15.05.2023

Принята к опубликованию 15.06.2023