



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11312

Двухтемпературная безреагентная ионообменная очистка хлорида лития от примесей

Ольга Тихоновна Гавлина, Владимир Александрович Иванов[✉]

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
minilana@mail.ru[✉]

Аннотация. Освоение природного гидроминерального сырья с целью выделения лития сталкивается с проблемой его отделения и очистки от сопутствующих соединений натрия, магния, кальция и других веществ. Смешанные растворы образуются и при регенерации лития из тех или иных использованных продуктов. При решении такого рода задач часто используют ионный обмен. Но в традиционных ионообменных процессах приходится использовать вспомогательные реагенты для их регенерации. В настоящей работе рассмотрена возможность использования техники безреагентного двухтемпературного ионного обмена для очистки лития от ионов первой и второй групп. Предложена и экспериментально подтверждена схема безреагентной очистки 1 н раствора LiCl от примесей CaCl₂ и KCl, включающая последовательные операции двухтемпературной ионообменной очистки от CaCl₂ методом параметрического перекачивания на полиметакриловом катионите и последующей двухтемпературной ионообменной очистки от KCl методом параметрического перекачивания на синтетическом цеолите А. Определена величина дифференциальной энтальпии обмена ионов кальция на ион лития из раствора состава 1.0 н LiCl – 0.02 н KCl – 0.01 н CaCl₂, составившая 7.7 кДж/г-экв. Показано, что при повышении температуры селективность обмена ионов лития и калия на цеолитах А и X значительно снижается. Этот эффект характеризуется высокими значениями дифференциальной энтальпии обмена ~ -20 кДж/г-экв.
Ключевые слова: ионный обмен, безреагентное двухтемпературное разделение, параметрическое перекачивание, очистка хлорида лития, дифференциальная энтальпия.

Благодарности: работа выполнена в рамках госзадания (тема № 121031300090-2)

Для цитирования: Гавлина О.Т., Иванов В.А. Двухтемпературная безреагентная ионообменная очистка хлорида лития от примесей // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 3. С. 318-330. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11312>

Original article

Two-temperature reagent-free ion-exchange purification of lithium chloride from impurities

Olga T. Gavlina, Vladimir A. Ivanov[✉]

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, minilana@mail.ru[✉]

Abstract. The development of natural hydro-mineral raw materials for the isolation of lithium is complicated by its separation and purification from the accompanying compounds of sodium, magnesium, calcium and other substances. Mixed solutions are also formed during the regeneration of lithium from various used products. Ion exchange is often used as a solution to such problems. However, in traditional ion-exchange processes it is necessary to use auxiliary reagents for their regeneration. In the present study, we considered the possibility of using the reagentless two-temperature ion exchange method for purification of lithium from ions of the first and second groups. A scheme of reagentless purification of 1 N LiCl solution from CaCl₂ and KCl impurities



was proposed and experimentally confirmed. This scheme includes successive operations of two-temperature ion-exchange purification from CaCl_2 by the parametric pumping method using polymethacrylic cation exchanger and subsequent two-temperature ion-exchange purification from KCl by the parametric pumping on synthetic zeolite A. The differential enthalpy value of exchange of calcium ions for lithium ion from a solution containing 1.0 N LiCl – 0.020 N KCl – 0.01 N CaCl_2 , amounting to 7.7 kJ/g-eq, was determined. It was shown that with increasing temperature, the selectivity of the exchange of lithium and potassium ions on zeolites A and X decreases significantly. This effect is characterized by high values of the differential exchange enthalpy ~ -20 kJ/g-eq.

Keywords: ion exchange, reagentless two-temperature separation, parametric pumping, lithium chloride purification, differential enthalpy.

Acknowledgments: the work was carried out in accordance with the state assignment (No. 121031300090-2).

For citation: Gavlina O.T, Ivanov V.A. Two-temperature reagent-free ion-exchange purification of lithium chloride from impurities. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(3): 318-330. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11312>

Введение

Литий, до 1990-е года имевший достаточно узкое применение в небольшом числе сфер, в наши дни относится к стратегическим элементам и потребности в нем только возрастают. Спрос на литий и его соединения превышает предложение, поэтому во всем мире идет поиск источников лития и развитие его производства как из рудных, так и из гидроминеральных источников. Остро стоит и проблема регенерации лития из отработанных изделий.

Освоение природного гидроминерального сырья с целью выделения лития сталкивается с проблемой его отделения и очистки от сопутствующих соединений натрия, магния, кальция и других веществ. Смешанные растворы образуются и при регенерации лития из тех или иных использованных продуктов. В настоящей работе речь идет о возможности использования техники безреагентного двухтемпературного ионного обмена для очистки от лития от ионов первой и второй групп.

Обычно в процессах на ионообменниках используют вспомогательные реагенты для их регенерации. В то же время, при ионообменных separations на полимерных ионообменных смолах и на цеолитах за счет влияния температуры на сорбируемость тех или иных веществ удается значительно снизить или даже обходиться без использования вспомогательных реактивов [1-3].

Первым и наиболее известным процессом такого типа является *Sirotherm-процесс* обессоливания умеренно минерализованных («brackish») вод, предложенный и реализованный в 1960-х годах в Австралии ([4-10].), с использованием специальных смол со слабоосновными аминогруппами и слабокислотными карбоксильными группами. Природная минерализованная вода непрерывно пропускается через колонну с ионитом, температура меняется в определенные моменты. В «холодной» стадии NaCl сорбируется и его концентрация в фильтрате оказывается значительно сниженной. Далее температуру повышают, понижая сорбируемость, и в результате пропускания горячей исходной воды через ионит его регенерируют, вытесняя «избыточное» количество хлорида натрия.

Также описаны двухтемпературные процессы безреагентной очистки концентрированных растворов солей щелочных металлов от примесей ионов двухзарядных элементов на полиакриловых и метакриловых катионитах [11-15], концентрирования бромидов из морской воды [16-19] и иодида из природных рассолов на сильноосновном анионите [20, 21] и другие.

Двухтемпературные ионообменные процессы разделения возможно проводить и на цеолитах. Их ионообменные свойства описаны во многих работах достаточно подробно ([22-27]). Поэтому

уже давно было показано, что на цеолитах температура также может влиять на равновесие ионного обмена; при этом в отдельных системах значения энтальпии ионного обмена достигают высоких значений 15 – 20 кДж/г-экв. Для определенной пары ионов эффект влияния температуры зависит от типа цеолита и его кристаллической структуры. Имеющиеся в литературе данные в основном достаточны для того, чтобы выбрать тип цеолита, на котором влияние температуры наиболее значительно.

В работах [28, 29] предложен процесс концентрирования калия из морской воды на природном цеолите клиноптилолите с целью получения удобрения в виде калийной формы клиноптилолита (процесс также описан в обзорных работах [2, 3]). Значительное влияние температуры было обнаружено для обмена ионов щелочных металлов на синтетических и природных алюмосиликатах: K^+Na^+ на клиноптилолите, Cs^+Na^+ и K^+Li^+ на клиноптилолите и цеолите Y, Na^+Li^+ на цеолитах X и Y [30, 31]. При этом наиболее сильное влияние температуры проявляется в области малых содержаний прочнее сорбируемого компонента. Показаны возможности двухтемпературного разделения бинарных смесей солей щелочных металлов, в том числе с использованием техники параметрического перекачивания.

В патенте [32] был предложен двухтемпературный ионообменный процесс извлечения лития из концентрированных растворов хлорида натрия на цеолите. Такие растворы образуются при подготовке цеолитных адсорбентов в форме ионов лития, которые коммерчески используют для разделения и очистки определенных газов методом короткоциклового адсорбции. В данном патенте заявлена и возможность извлечения щелочных металлов (в частности, лития) из смесей с солями щелочноземельных металлов на «подходящем сорбенте со значительным

влиянием температуры на сорбируемость», однако никакой конкретной информации о таком сорбенте не сказано.

В данной работе рассматривается задача двухтемпературной очистки солей щелочных металлов (на примере раствора LiCl) от примеси одновременно присутствующих солей щелочных и щелочноземельных металлов с использованием техники параметрического перекачивания, позволяющего умножать эффект разделения, достигаемый при однократном изменении температуры.

Выбор схемы двухтемпературной очистки раствора соли щелочного металла от примесей двухзарядных и однозарядных металлов. При решении этой задачи необходимо учитывать противоположное влияние температуры на селективность взаимного обмена однозарядных ионов и на селективность обмена однозарядных ионов на двухзарядные на ионитах. Известно [12-15, 18, 22-27, 30, 31, 33-39], что при обмене однозарядных ионов повышение температуры снижает селективность как на полимерных, так и на неорганических ионитах, а при обмене однозарядных и двухзарядных ионов - наоборот увеличивает. При этом на обмен однозарядных ионов температура сильнее влияет в случае цеолитов. Это означает, что двухтемпературная очистка от примесей щелочных металлов на цеолите может сопровождаться концентрированием сопутствующих примесей двухзарядных ионов. В то же время на обмен разнозарядных ионов влияние температуры сильнее для полиакриловых и полиметакриловых ионитов. Следовательно, очистка от одновременно присутствующих примесей однозарядных и многозарядных ионов может быть достигнута последовательным использованием карбоксильного катионита, на котором будет происходить очистка от двухзарядных ионов, в то время как

примеси однозарядных ионов концентрироваться практически не будут, и последующим использованием цеолита.

Непосредственному осуществлению разделения по схеме параметрического перекачивания предшествуют экспериментальные стадии, в ходе которых выбирается объем раствора для параметрического перекачивания. Экспериментальное исследование, проведенное в данной работе для раствора 1н LiCl + 0.02 н KCl + 0.01 н CaCl₂, включает следующие этапы: 1) очистка исходного раствора на карбоксильном катионите от CaCl₂ в результате однократного изменения температуры и определение объема раствора для эксперимента по параметрическому перекачиванию; 2) очистка установленного объема исходного раствора по схеме параметрического перекачивания от CaCl₂; 3) однократная очистка продуктового раствора 2-ой стадии на цеолитах типа А и Х от ионов калия и определение объема раствора для эксперимента по параметрическому перекачиванию; 4) очистка установленного объема продуктового раствора 2-ой стадии от ионов калия на цеолите по схеме параметрического перекачивания от кальция. Кроме того 5-ым и 6-ым этапами было изучение влияния температуры на энтальпию обмена ионов лития и калия на цеолите А и влияния температуры на селективность цеолита А при обмене этих ионов.

Экспериментальная часть

Использовали полиметакриловый катионит КБ-4П2 и натриевые формы цеолитов А и Х с размерами частиц 0.25-0.5 мм. Для обоих цеолитов определяли обменные емкости по натрию (вытесняя его 0.1 н раствором NH₄Cl) и по иону аммония (вытесняя его 1 н раствором LiCl). Оба образца обладали высокими обменными емкостями по Na⁺ (4.6 и 4.0 мг-экв/г) и по NH₄⁺ (3.7 и 3.4 мг-экв/г). При

этом емкость на цеолите А оказалась несколько выше, чем на цеолите Х, что согласуется с известными сведениями о соотношениях алюминия и кремния в них [23].

Этап 1. Использовали термостатируемую колонну диаметром 1.2 см с ионитом КБ-4П2 высотой слоя в Li⁺-форме 82 см. В начале ионит в Li⁺-форме привели в равновесие с раствором 0.98 н LiCl + 0.02 н KCl + 0.01 н CaCl₂ с pH 8.9, пропуская его избыток при температуре 295 К. Далее колонну нагрели до 363 К и сверху вниз пропустили термостатируемый при той же температуре тот же раствор. После того, как содержание Ca²⁺ в фильтрате стало равным содержанию в исходном растворе, температуру понизили до 295 К и пропустили тот же исходный раствор. Из выходных кривых (рис. 1) установили, что для последующего параметрического разделения смеси следует взять 5300 см³ исходного раствора.

Этап 2. В той же колонне, что и на предыдущем этапе, ионит КБ-4П2 привели в равновесие с исходным раствором того же состава, пропуская его избыток при температуре 293 К. Далее колонну нагрели до 363 К и сверху вниз пропустили 5300 см³ того же исходного раствора с той же температурой. Фильтрат собрали в один объем и проанализировали состав. Во второй части цикла колонну охладили до температуры 293 К и весь объем собранного в «горячей» стадии раствора пропустили через нее в противоположном направлении (снизу вверх) при температуре 293 К (для предотвращения перемешивания слоя ионит сверху был поджат фильтрующей прокладкой). Во втором цикле фильтрат, собранный из верхней части в первом цикле при температуре 293 К, вновь пропустили через колонку сверху вниз при температуре 363 К, а затем фильтрат этой стадии пропустили снизу вверх при температуре 293 К. Далее цикл «горячей» и

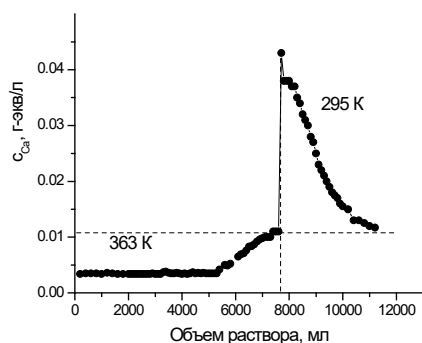


Рис. 1. Распределение концентрации иона Ca^{2+} в фильтрате при пропускании раствора 1 н $\text{LiCl} + 0.02$ н $\text{KCl} + 0.011$ н CaCl_2 через полиметакриловый катионит КБ-4П2. Высота слоя ионита 82 см. Диаметр 1.2 см. Скорость раствора $2.8 \text{ cm}^3/\text{мин}$.
 Fig. 1. The Ca^{2+} ion concentration distribution in the filtrate when the solution of 1 N $\text{LiCl} + 0.02$ N $\text{KCl} + 0.011$ N CaCl_2 was passed through polymethacrylic cation exchanger KB-4P2. The height of the ion exchanger layer was 82 cm. The diameter was 1.2 cm. The solution flow rate was $2.8 \text{ cm}^3/\text{min}$.

«холодной» фильтрации таким же образом повторили некоторое число раз. В фильтрате «горячих» стадий постепенно понижалась концентрация кальция, а в фильтрате «холодных» стадий - повышалась. Процесс прекратили по завершении очередной «горячей» стадии. Результаты представлены на рис. 2.

Этап 3. На данном этапе были проведены три эксперимента, различавшихся типом цеолита и составом раствора. Первый эксперимент проводили на цеолите А с раствором состава 0.019 н $\text{KCl} - 1$ н LiCl . В начале цеолит привели в равновесие, пропуская избыток исходного раствора при температуре 368 К. Далее колонну охладили до 296 К и через слой цеолита сверху вниз пропустили термостатируемый при той же температуре исходный раствор. После того, как состав фильтрата стал равным составу исходного раствора, колонну вновь нагрели до 368 К и пропустили тот же исходный раствор (рис. 3).

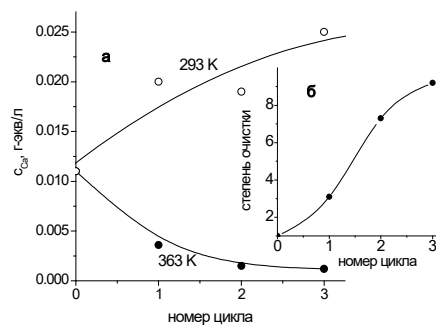


Рис. 2. Очистка исходного раствора 0.98 н $\text{LiCl} + 0.021$ н $\text{KCl} + 0.011$ н CaCl_2 на катионите КБ-4П2 от Ca^{2+} по методике параметрического перекачивания. Объем раствора 5300 мл. Высота слоя ионита 82 см, диаметр колонки 1.2 см. Скорость раствора $2.8 \text{ cm}^3/\text{мин}$.

Fig. 2. Purification of the initial solution of 0.98 N $\text{LiCl} + 0.021$ N $\text{KCl} + 0.011$ N CaCl_2 on the cation exchanger KB-4P2 from Ca^{2+} using parametric pumping method. The volume of the solution is 5300 ml. The height of the ion exchanger layer was 82 cm, the column diameter was 1.2 cm. The solution flow rate was $2.8 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Затем по аналогичной методике провели эксперименты на цеолите X (рис. 4), а также вновь на цеолите А с аналогичным раствором, но содержащим также небольшую примесь ионов кальция (состав раствора соответствовал достигнутой степени очистки на этапе 2) (рис. 5).

Этап 4. Использовали ту же термостатируемую колонну с цеолитом типа А, что и на предыдущем этапе. Исходный раствор содержал 0.93 н $\text{LiCl} + 0.019$ н $\text{KCl} + 0.0012$ н CaCl_2 . Порядок операций был тем же, что и на этапе 2, однако стадии фильтрации сверху вниз проводились при температуре 295 К, а стадии фильтрации снизу вверх – при температуре 368 К. Процесс прекратили по завершении очередной «холодной» стадии. Результаты представлены на рис. 6.

Этап 5. Была предпринята оценка влияния температуры на энтальпию обмена ионов лития и калия на цеолите А (данные по влиянию температуры на энтальпию обмена ионов кальция и натрия на

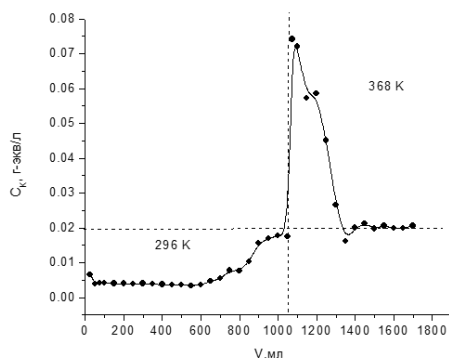


Рис. 3. Распределение концентрации иона K^+ в фильтрате при пропускании раствора 1 н $LiCl + 0.019$ н KCl через цеолит А. Высота слоя цеолита 21 см, диаметр колонны 1 см, скорость раствора с 1.0-1.2 cm^3/min .

Fig. 3. The K^+ ion concentration distribution in the filtrate when the solution of 1 N $LiCl + 0.019$ N KCl was passed through zeolite A. The height of the zeolite layer was 21 cm, the column diameter was 1 cm, the solution flow rate was 1.0-1.2 cm^3/min .

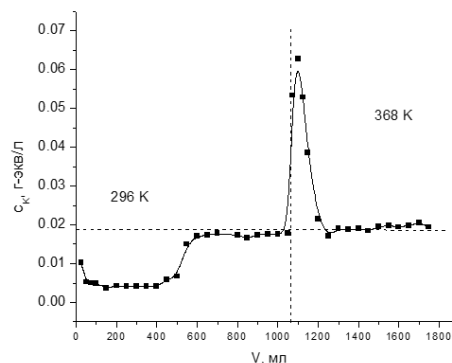


Рис. 4. Распределение концентрации иона K^+ в фильтрате при пропускании раствора 1 н $LiCl + 0.019$ н KCl через цеолит Х. Высота слоя цеолита 21 см, диаметр колонны 1 см, скорость раствора с 1.0-1.2 cm^3/min .

Fig. 4. The K^+ ion concentration distribution in the filtrate when the solution of 1 N $LiCl + 0.019$ N KCl was passed through zeolite X. The height of the zeolite layer was 21 cm, the column diameter was 1 cm, the solution flow rate was 1.0-1.2 cm^3/min .

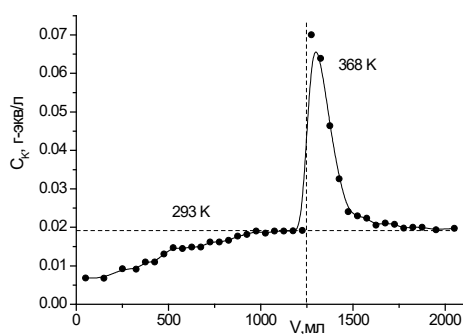


Рис. 5. Распределение концентрации иона K^+ в фильтрате при пропускании раствора 1 н $LiCl + 0.019$ н $KCl + 0.0012$ н $CaCl_2$ через цеолит А. Высота слоя ионита 21 см. Диаметр колонны 1 см. Скорость раствора 1.0-1.2 cm^3/min .

Fig. 5. The K^+ ion concentration distribution in the filtrate when the solution of 1 N $LiCl + 0.019$ N $KCl + 0.0012$ N $CaCl_2$ was passed through zeolite A. The height of the zeolite layer was 21 cm, the column diameter was 1 cm, the solution flow rate was 1.0-1.2 cm^3/min .

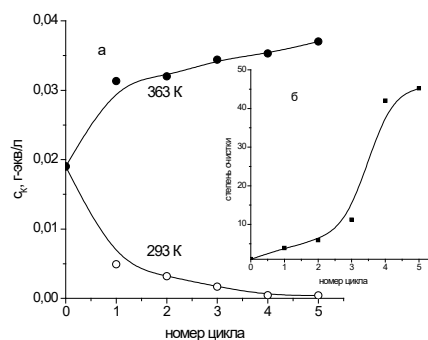


Рис. 6. Очистка раствора 1.03 н $LiCl + 0.020$ н $KCl + 0.0012$ н $CaCl_2$ от иона калия на цеолите А по методике параметрического перекачивания. Высота слоя ионита 21 см. Диаметр колонны 1.2 см. Скорость раствора 1.0-1.2 cm^3/min . Объем раствора 250 cm^3 .

Fig. 6. The purification of 1.03 N $LiCl + 0.020$ N $KCl + 0.0012$ N $CaCl_2$ solution from potassium ion using zeolite A by the parametric pumping method. The height of the zeolite layer was 21 cm, the column diameter was 1 cm, the solution flow rate was 1.0-1.2 cm^3/min . The volume of the solution was 250 cm^3 .

полиметакриловом катионите изложены в работах [14, 15, 40, 41]). Эксперименты были аналогичны экспериментам 3-его этапа, но проводились последовательно в нескольких более узких температурных

интервалах. Составы растворов и температуры указаны далее в таблице. В «холодной» стадии в фильтрате концентрация K^+ оказывалась значительно сниженной по сравнению с исходной, а, а состав

ионита при этом изменялся крайне мало (не более 2%).

Этап 6. Изучали влияние температуры на селективность цеолита А при обмене ионов лития и калия. Для этого 4 г цеолита А в колонке приводили в равновесие с растворами 1.0 н LiCl с разными небольшими концентрациями KCl при заданной температуре, пропуская избытки данных растворов. После этого раствор отделяли от ионита водоструйным насосом и сорбированные ионы вытесняли из цеолита 0.5 н раствором NH₄Cl. Фильтрат анализировали и по результатам анализа раствора и ионита рассчитывали коэффициент селективности и дифференциальную энергию Гиббса. Условия и результаты представлены в таблице.

Расчет характеристик равновесных и термодинамических характеристик ионного обмена (этапы 1, 3, 5 и 6)

Этап 1. На основании выходной кривой на рис. 1 была рассчитана дифференциальная энтальпия обмена ионов лития и кальция по соотношению

$$\Delta H_{\bar{n}} = \frac{RT_1T_2}{T_2-T_1} \left[\ln \frac{(c_{Ca}^{1/2})_{T_1}}{(c_{Ca}^{1/2})_{T_2}} \right]_{\bar{n}} \quad (1)$$

которое получено в работах [14, 15, 40, 41]) при условии, что на селективном полиметакриловом катионите в таком эксперименте при изменении температуры состав ионита изменялся очень мало и концентрация макрокомпонента Li⁺ в выходящем растворе также изменялись очень мало (меньше погрешностей независимого определения этих величин). Кроме того, как было показано в работе [14], влияние температуры на соотношение коэффициентов активности обменивающихся ионов также вносит незначительный вклад в величину энтальпии обмена.

Подстановка экспериментальных значений данного опыта дало значение $\Delta H_{\bar{n}} \approx 7.7$ кДж/г-экв, являющееся средним для температурного интервала 295 К - 363 К.

Этапы 3, 5 и 6.

Соотношения для расчета коэффициентов равновесия, дифференциальной энергии Гиббса и энтальпии обмена ионов Li⁺ и K⁺ на цеолитах записывали в виде:

$$\tilde{k} = \frac{y_K}{y_{Li}} \cdot \frac{c_{Li}}{c_K} \quad (2)$$

$$\Delta G_{\bar{n}} = -RT \ln \left(\frac{c_{Li}}{c_K} \right)_{\bar{n}} \quad (3)$$

$$\Delta H_{\bar{n}} = \frac{RT_1T_2}{T_2-T_1} \left[\ln \frac{(c_K)_{T_1}}{(c_K)_{T_2}} \right]_{\bar{n}} \quad (4)$$

При записи соотношений (3) и (4) пренебрегали соотношениями коэффициентов активностей электролитов в растворе, также как и влиянием температуры на него, т.к. расчетом по программе Питцера было показано, что соотношение коэффициентов активности ионов калия и лития в рассматриваемых растворах были очень близки к единице. При выводе соотношений для расчета дифференциальной энтальпии обмена ионов на цеолитах использовали те же предположения, что и в предыдущем случае.

Подстановка экспериментальных значений этапа 3 на цеолитах А и Х (рис. 3 и 4) дала значения (погрешность ~20%) $\Delta H_{\bar{n}}$, равные - 21 кДж/г-экв и - 18 кДж/г-экв, являющиеся средними для температурного интервала 296 К - 368 К. Результаты 5 и 6 этапов представлены в таблице (погрешность определения \tilde{k} составляет ~15% и погрешность определения ΔH составляет ~30%).

Обсуждение результатов

Из выходной кривой на рис. 1 видно, что с повышением температуры от 295 К до 363 К происходит снижение концентрации иона Ca²⁺ в растворе LiCl в три раза, а при регенерации ионита (при комнатной температуре) тем же исходным раствором концентрация Ca²⁺ в выходящем растворе значительно повышается по сравнению с исходной. Эти данные свидетельствуют о том, что селективность ионита к двухзарядному иону увеличивается с температурой. Увеличение селективности ионита при повышении



Таблица. Результаты экспериментального изучения влияния температуры на равновесие обмена ионов лития и калия на цеолите А.

Table. Results of an experimental study of the effect of temperature on the equilibrium of lithium and potassium ion exchange on zeolite A.

№	Т, К	u_{K^+}	Состав равновесного раствора, г-экв/дм ³		\tilde{k}	$\Delta G_{\tilde{n}}$	$\Delta H_{\tilde{n}}$
			c_{K^+}	c_{Li^+}			
1	295	0.12	0.0041	1.0	32.7	-13.5	-22
2	314	0.12	0.0071	1.0	19.0	-12.9	
3	335	0,066	0.012	1.0	5.89	-12.3	-16
4	368	0.087	0.02	0.855	4.05	-11.5	

температуры от 298 К до 368 К характеризуется достаточно высоким средним значением дифференциального изменения энтальпии 7.7 кДж/г-экв, которое однако несколько ниже, чем в ранее изученном случае обмена ионов кальция и натрия на том же ионите (~12 кДж/г-экв для того же температурного интервала, как следует из данных работы [40]).

При параметрическом перекачивании раствора тройной смеси хлоридов лития, калия и кальция на полиметакриловом катионите КБ-4П2 достигнута высокая степень очистки раствора от ионов кальция (рис. 2). При этом концентрация калия в растворе, как и предполагалось, практически не изменялась. В данном эксперименте стационарная концентрация примеси кальция в растворе достигнута не была, так как в таких растворах не удавалось надежно определять столь низкие концентрации кальция.

Очистка хлорида лития от примеси калия эффективно происходит на обоих цеолитах А и X. В то же время несколько больший объем очищаемого раствора получается на цеолите А (рис. 3 и 4). На обоих цеолитах при повышении температуры селективность обмена ионов лития

Список литературы

1. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Drozdova N.V. The role of temperature in ion exchange processes of separation and purification. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1996. Vol. 208, No 1, P. 23-45.

и калия значительно снижается (таблица). Этот эффект характеризуется высокими значениями дифференциальной энтальпии обмена ~ -20 кДж/г-экв. При этом зависимость энтальпии от температуры надежно не зафиксирована. В то же время примесь кальция в растворе заметно ухудшает очистку лития от калия. Это означает, что на втором этапе лучше достигать более глубокой очистки щелочных металлов от кальция.

При параметрическом перекачивании на цеолите А происходит эффективная достаточно глубокая очистка хлорида лития от примеси калия.

Заключение

По выбранной схеме на полиметакриловом катионите и цеолите А удается без использования вспомогательных реактивов производить ионообменную очистку хлорида лития от кальция и калия.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

2. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Tikhonov N.A. Dual temperature methods of separation and concentration of elements in ion exchange columns, in: *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances*



- (Ed.: A.K. SenGupta). Taylor & Francis Group, CRC Press, 2010. Vol. 20. P. 171-232.
3. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Madani A.A. Dual-temperature ion exchange: a review. // *React. Func. Polym.* 2010. Vol. 70, No 8. P. 521-530.
4. Weiss D.E., Bolto B.A., McNeill R., Macpherson A.S., Suidak R., Swinton E.A., Willis D. An ion-exchange process with thermal regeneration. V. Multistage operation. // *Aust. J. Chem.* 1966. Vol. 19, No 6. P. 791-796.
5. Battaerd H.A.J., Blesing N.V., Bolto B.A., Cjpe A.F.G., Weis D.E., Willis D., Worboys I.C. An ion-exchange process with thermal regeneration. VIII. Preliminary pilot plant results for the partial demineralization of bracksh waters. // *Desalination.* 1973. Vol. 13, No 13. P. 217-237.
6. Bolto B.A., Eppinder K., Macpherson A.S., Sindak R., Weiss D.E., Willis I.C. An ion-exchange process with thermal regeneration. IX. A new type of rapidly reacting ion-exchange resin. // *Desalination.* 1973. Vol. 13, No 13. P. 269-285.
7. Bolto B.A., Weiss D.E. The thermal regeneration of ion-exchange resins. // In: *Ion Exchange and Solvent Extraction. Series of Advances* (Eds.: J.A.Marinsky and Y.Marcus). Marcel Dekker, Inc. New-York-Basel-Hong Kong. 1977. Vol. 7. P. 221-289.
8. Stephens G.K. Thermally regenerated ion-exchangers // In: *Ion exchange for pollution control.* CRC Press. Inc. 1979. Vol. 1. P. 129-143.
9. Bolto B.A., Eldridge R.J., Eppinger K.H., Jackson M.B. Improved resins for ion exchange with thermal regeneration. // *React. Polym.* 1984. Vol. 2, No 1-2. P. 5-12.
10. Swinton E.A., Bolto B.A., Eldridge R.J., Nadebaum P.R., Coldrey P.C. The present status of continuous ion exchange using magnetic micro-resins. // In: *Ion exchange technology.* (Eds.: Naden D. and Streat M.) London: Ellis Horwood Ltd. 1984. P. 542-563.
11. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Елисеева Т.В. Способ очистки концентрированных растворов солей щелочных металлов от примесей солей элементов второй группы. *Авт. свид. СССР*, № 1611879, приор.17.02.89.
12. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Елисеева Т.В. Умягчение и глубокая очистка концентрированных растворов солей щелочных металлов от примесей элементов второй группы, основанная на зависимости селективности карбоксильных катионитов от температуры. // *Высокоочист. вещества.* 1990. Т. 4, № 2. С. 133-139.
13. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I. Ion-exchange separation of alkali and alkaline earth ions in concentrated solutions based on temperature changes. // *React. Polym.* 1992. Vol. 17, No 1. P. 101-107.
14. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Drozdova N.V. The role of temperature in ion exchange processes of separation and purification. // *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles.* 1996. Vol. 208, No 1. P. 23-45.
15. Ivanov V.A., Karpyuk E.A., Gavlina O.T., Kargov S.I. Superheated solutions in dual-temperature ion exchange separations. // *React. Func. Polym.* 2018. Vol. 122, No. 1. P. 107-115.
16. Хамизов Р.Х., Фокина О.В., Сенявин М.М. Способ извлечения брома из морской воды. Патент РФ № 1726387. приор.12.04.90. Бюлл. изобр. №14, 1992.
17. Хамизов Р.Х., Фокина О.В., Иванов В.А., Горшков В.И. Способ извлечения брома из морской воды. Авт. Свид. СССР. № 1728133, приор.12.04.90. Бюлл. изобр. №15, 1992.
18. Фокина О.В., Хамизов Р.Х. Равновесие обмена Br- и Cl- на сильноосновных анионитах. // *Известия АН. Сер. Хим.* 1994. № 12. С. 2083-2089.
19. Khamizov R.Kh, Muraviev D.N., Warshawsky A. Recovery of valuable minerals from seawater by ion exchange and sorption methods. // In: *Ion Exchange and Solvent Extraction. Series of Advances.* (Eds.: J.A.Marinsky and Y.Marcus). Marcel Dekker, Inc. New-York-Basel-Hong Kong. 1995. Vol. 12. P. 93-148.
20. Ножов А.М., Хамизов Р.Х., Фокина О.В., Щурова М.В., Тихонов Н.А. Использование влияния температуры на равновесие и динамику обмена галогенидов на



сильноосновном анионите для безреагентного разделения их смесей // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2001. Т. 1, № 3. С. 457-465.

21. Ножов А.М., Кособрюхова О.М., Хамизов Р.Х. Безреагентное концентрирование иодидов в природных растворах неизотермическими ионообменными методами. Сообщение 1. Равновесие обмена ионов J⁻ и Cl⁻ на анионите АВ-17. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2003. Т. 3, № 2. С. 159-168.

22. Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves. Willey & Sons. 1974. (Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 782 с.

23. Толмачев А.М. Исследование цеолитов как селективных ионообменников для разделения веществ и изотопов. // Сб.: Современные проблемы физической химии. Т. 10. (Ред.: Герасимов Я.И., Акишин П.А. и Горшкова В.И.). М.: МГУ. 1978. С. 134-190.

24. Челищев Н.В., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука. 1988. 128 с.

25. Abe M. Ion exchange selectivities of inorganic ion exchangers. In: Ion Exchange and Solvent Extraction. Series of Advances. V.12. (Edited by Marinsky J.A. and Marcus Y.). New-York-Basel-Hong Kong: Marcel Dekker, Inc.. 1995. P. 381-440.

26. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е. Ионообменные равновесия и теплоты ионного обмена на клиноптилолите с участием однозарядных ионов. // *Теорет. exper. химия*. 1996. Т. 32 № 5. С. 315-319.

27. T. Armbruster. Clinoptilolite-heulandite: application and basic research. In: Zeolites and mesoporous materials at the dawn of 21st century: Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France. (Eds.: A.Galarneau, F.DiRenzo, F.Fajula and J.Vedrine). Elsevier. Amsterdam. 2001. P. 13-27.).

28. Хамизов Р.Х., Мелихов С., Новикова В., Сквыра В. Способ получения калийного минерального удобрения на основе клиноптилолита. Патент РФ № 2006495. приор. 28.06.91.

29. Хамизов Р.Х. Физико-химические основы комплексного освоения минеральных ресурсов вод океана. Дисс. ... докт. хим. наук. М. ГЕОХИ РАН. 1998. 355 с.

30. Гавлина О.Т., Тимофеевская В.Д., Иванов В.А., Горшков В.И. Двухтемпературные безреагентные процессы ионообменного разделения с использованием цеолитов. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2001. Т. 1, № 3ю С. 337-343.

31. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gavlina O.T., Gorshkov V.I. Dual-temperature reagent-less ion-exchange separation of alkali metal salts on zeolites. // *Microp. Mesopor. Mater.* 2003. Vol. 65, No 2-3. P. 257-265.

32. Leavitt F.W. Thermally-driven ion-exchange process for lithium recovery. US Patent. 5681477. Date of patent 28.10.1997.

33. Bonner O.D., Smith L.L. The effect of temperature on ion-exchange equilibria. I. The sodium-hydrogen and cupric-hydrogen exchanges. // *J. Phys. Chem.* 1957. Vol. 61, No 12. P. 1614-1617.

34. Маторина А.А., Попов А.Н. Влияние температуры на состояние ионообменного равновесия. II Температурные изменения ионообменной адсорбции на сульфосолах. // *Ж. физ. химии*. 1958. Т. 32, № 12. С. 2772-2779.

35. Bonner O.D., Pruett R.R. The effect of temperature on ion-exchange equilibria. III. Exchanges involving some divalent ions. // *J. Phys. Chem.* 1959. Vol. 63, No 9. P. 1420-1423.

36. Kraus K.A., Raridom R.J. Temperature dependence of some cation exchange equilibria in the range 0 to 200°C. // *J. Phys. Chem.* 1959. Vol. 65, No 11. P. 1901-1907.

37. Kraus K.A., Raridon R.J., Holcomb D.L. Anion exchange studies: XXVI. A column method for measurement of ion exchange equilibria at high temperature. Temperature coefficient of the Br⁻ - Cl⁻ exchange reaction. // *J. Chromatogr.* 1960. Vol. 3. P. 178-189.

38. Bonner O.D., Dickel C., Brummer H. The temperature and counter-ion dependency of cation exchange equilibria. // *J. Phys. Chem.* 1960. Vol. 25. P. 81-89.

39. Boyd G.E., Vaslow F., Lindenbaum S. Calorimetric determinations of the heats of ion-exchange reactions. I. Heats of exchange



of the alkali metal cations in variously cross-linked polystyrene sulfonates. // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68, No 3. P. 590-595.

40. Иванов В.А., Гавлина О.Т., Илюхина Е. А., Горшков В.И. Влияние температуры на энтальпию обмена ионов кальция и натрия на полиметакриловых и полиакриловых катионитах. // *Журн. физич. химии.* 2007. Т. 81, № 11. С. 1927-1931.

41. Иванов В.А., Карпюк Е.А., Гавлина О.Т., Каргов С.И. Роль температурной зависимости энтальпии ионного обмена в прогнозировании поведения ионообменной системы. // *Журн. физич. химии.* 2019. Т. 93, № 10. С. 1522-1528.

References

1. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Drozdova N.V. The role of temperature in ion exchange processes of separation and purification. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1996; 208(1): 23-45.

2. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Tikhonov N.A. Dual temperature methods of separation and concentration of elements in ion exchange columns, in: *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances* (Ed.: A.K. SenGupta). Taylor & Francis Group, CRC Press, 2010; 20: 171-232.

3. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Madani A.A. Dual-temperature ion exchange: a review. *React. Func. Polym.* 2010; 70(8): 521-530.

4. Weiss D.E., Bolto B.A., McNeill R., Macpherson A.S., Suidak R., Swinton E.A., Willis D. An ion-exchange process with thermal regeneration. V. Multistage operation. *Aust. J. Chem.* 1966; 19(6): 791-796.

5. Battaerd H.A.J., Blesing N.V., Bolto B.A., Cjpe A.F.G., Weis D.E., Willis D., Worboys I.C. An ion-exchange process with thermal regeneration. VIII. Preliminary pilot plant results for the partial demineralization of bracksh waters. *Desalination.* 1973; 13(13): 217-237.

6. Bolto B.A., Eppinder K., Macpherson A.S., Sindak R., Weiss D.E., Willis I.C. An ion-exchange process with thermal regeneration. IX. A new type of rapidly reacting ion-exchange resin. *Desalination.* 1973; 13(13): 269-285.

7. Bolto B.A., Weiss D.E. The thermal regeneration of ion-exchange resins. In: *Ion Exchange and Solvent Extraction. Series of Advances* (Eds.: J.A.Marinsky and Y.Marcus). Marcel Dekker, Inc. New-York-Basel-Hong Kong. 1977; 7: 221-289.

8. Stephens G.K. Thermally regenerated ion-exchangers. In: *Ion exchange for pollution control.* CRC Press. Inc. 1979; 1: 129-143.

9. Bolto B.A., Eldridge R.J., Eppinger K.H., Jackson M.B. Improved resins for ion exchange with thermal regeneration. *React. Polym.* 1984; 2(1-2): 5-12.

10. Swinton E.A., Bolto B.A., Eldridge R.J., Nadebaum P.R., Coldrey P.C. The present status of continuous ion exchange using magnetic micro-resins. In: *Ion exchange technology.* (Eds.: Naden D. and Streat M.) London: Ellis Horwood Ltd. 1984; 542-563.

11. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Eliseeva T.V. Sposob ochistki koncentrirovanny`x rastvorov solej shhelochny`x metallov ot primesej solej e`lementov vtoroj gruppy`. Avt. svid. SSSR, № 1611879, prior.17.02.89. (In Russ.).

12. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Eliseeva T.V. Umyagchenie i glubokaya ochistka koncentrirovanny`x rastvorov solej shhelochny`x metallov ot primesej e`lementov vtoroj gruppy`, osnovannaya na zavisimosti selektivnosti karboksil`ny`x kationitov ot temperatury`. *Vy`sokochist. veshhestva.* 1990; 4(2): 133-139. (In Russ.)

13. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I. Ion-exchange separation of alkali and alkaline earth ions in concentrated solutions based on temperature changes. *React. Polym.* 1992; 17(1): 101-107.

14. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gorshkov V.I., Drozdova N.V. The role of temperature in ion exchange processes of separation and purification. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1996; 208(1): 23-45.

15. Ivanov V.A., Karpyuk E.A., Gavlina O.T., Kargov S.I. Superheated solutions in dual-temperature ion exchange separations. *React. Func. Polym.* 2018; 122(1): 107-115.



16. Khamizov R.Kh., Fokina O.V., Senyavin M.M. Sposob izvlecheniya broma iz morskoy vody. Patent RF № 1726387. prior.12.04.90. (In Russ.)
17. Khamizov R.Kh., Fokina O.V., Ivanov V.A., Gorshkov V.I. Sposob izvlecheniya broma iz morskoy vody. Avt.ovid. SSSR. № 1728133, prior.12.04.90. (In Russ.)
18. Fokina O.V., Khamizov R.Kh. Ravnovesie obmena Br⁻ i Cl⁻ na sil'noosnovny'x anionitax. *Izvestiya AN. Ser. Xim.* 1994; 12: 2083-2089. (in Russ.)
19. Khamizov R.Kh., Muraviev D.N., Warshawsky A. Recovery of valuable minerals from seawater by ion exchange and sorption methods. In: Ion Exchange and Solvent Extraction. Series of Advances. (Eds.: J.A. Marinsky and Y.Marcus). Marcel Dekker, Inc. New-York-Basel-Hong Kong. 1995; 12: 93-148.
20. Nozhov A.M., Khamizov R.Kh., Fokina O.V., Shhurova M.V., Tixonov N.A. Ispol'zovanie vliyaniya temperatury na ravnovesie i dinamiku obmena galogenidov na sil'noosnovnom anionite dlya bezreagentnogo razdeleniya ix smesey. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy.* 2001; 1(3): 457-465. (in Russ.)
21. Nozhov A.M., Kosobryukhova O.M., Khamizov R.Kh. Bezreagentnoe koncentrirovaniye iodidov v prirodny'x rastvorax neizotermicheskimi ionoobmennymi metodami. Soobshhenie 1. Ravnovesie obmena ionov J⁻ i Cl⁻ na anionite AV-17. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy.* 2003; 3(2): 159-168. (in Russ.)
22. Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves. Willey & Sons. 1974. 782 p.
23. Tolmachev A.M. Issledovanie ceolitov kak selektivny'x ionoobmennikov dlya razdeleniya veshhestv i izotopov. Sb.: *Sovremennyye problemy fizicheskoy khimii.* T. 10. (Red.: Gerasimov Ya.I., Akishin P.A. i Gorshkova V.I.). M.: MGU. 1978. S. 134-190. (in Russ.)
24. Chelishhev N.V., Volodin V.F., Kryukov V.L. Ionoobmennyye svoystva prirodny'x vy'sokokremnisty'x ceolitov. M.: Nauka. 1988. 128 p. (in Russ.)
25. Abe M. Ion exchange selectivities of inorganic ion exchangers. In: Ion Exchange and Solvent Extraction. Series of Advances. V.12. (Edited by Marinsky J.A. and Marcus Y.). New-York-Basel-Hong Kong: Marcel Dekker, Inc. 1995: 381-440.
26. Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E. Ionoobmennyye ravnovesiya i teploty ionnogo obmena na klinoptilolite s uchastiem odnozaryadny'x ionov. *Teoret. e'ksper. khimiya.* 1996; 32(5): 315-319. (in Russ.)
27. T. Armbruster. Clinoptilolite-heulandite: application and basic research. In: Zeolites and mesoporous materials at the dawn of 21st century: Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France. (Eds.: A.Galarneau, F.DiRenzo, F.Fajula and J.Vedrine). Elsevier. Amsterdam. 2001; 13-27.
28. Khamizov R.Kh., Melixov S., Novikova V., Skovy'ra V. Sposob polucheniya kalijnogo mineral'nogo udobreniya na osnove klinoptilolita. Patent RF № 2006495. prior. 28.06.91. (in Russ.)
29. Khamizov R.Kh. Fiziko-khimicheskie osnovy kompleksnogo osvoeniya mineral'ny'x resursov vod okeana. Diss. ... dokt. chim. nauk. M.. GEOXI RAN. 1998. 355 p.(in Russ.)
30. Gavlina O.T., Timofeevskaya V.D., Ivanov V.A., Gorshkov V.I. Dvuxtemperaturnyye bezreagentny'e processy ionoobmennogo razdeleniya s ispol'zovaniem ceolitov. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy.* 2001; 1(3): 337-343. (in Russ.)
31. Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gavlina O.T., Gorshkov V.I. Dual-temperature reagent-less ion-exchange separation of alkali metal salts on zeolites. *Microp. Mesopor. Mater.* 2003; 65(2-3): 257-265.
32. Leavitt F.W. Thermally-driven ion-exchange process for lithium recovery. US Patent. 5681477. Date of patent 28.10.1997.
33. Bonner O.D., Smith L.L. The effect of temperature on ion-exchange equilibria. I. The sodium-hydrogen and cupric-hydrogen exchanges. *J. Phys. Chem.* 1957; 61(12): 1614-1617.
34. Matorina A.A., Popov A.N. Vliyanie temperatury na sostoyanie ionoobmennogo ravnovesiya. II Temperaturny'e izmeneniya ionoobmennoj adsorbicii na sul'fosmolax. *Zh.*



fiz. khimii. 1958; 32(12); 2772-2779. (in Russ.)

35. Bonner O.D., Pruett R.R. The effect of temperature on ion-exchange equilibria. III. Exchanges involving some divalent ions. *J. Phys. Chem.* 1959; 63(9): 1420-1423.

36. Kraus K.A., Raridon R.J. Temperature dependence of some cation exchange equilibria in the range 0 to 200°C. *J. Phys. Chem.* 1959; 65(11); 1901-1907.

37. Kraus K.A., Raridon R.J., Holcomb D.L. Anion exchange studies: XXVI. A column method for measurement of ion exchange equilibria at high temperature. Temperature coefficient of the Br⁻ - Cl⁻ exchange reaction. *J. Chromatogr.* 1960; 3: 178-189.

38. Bonner O.D., Dickel C., Brummer H. The temperature and counter-ion dependency of cation exchange equilibria. *J. Phys. Chem.* 1960; 25: 81-89.

39. Boyd G.E., Vaslow F., Lindenbaum S. Calorimetric determinations of the heats of ion-exchange reactions. I. Heats of exchange of the alkali metal cations in variously cross-linked polystyrene sulfonates. *J. Phys. Chem.* 1964; 68(3): 590-595.

40. Ivanov V.A., Gavlina O. T., Ilyukhina E.A., Gorshkov V.I. The temperature dependence of the exchange enthalpy of calcium and sodium ions on polymethacrylic and polyacrylic cationites. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2007; 81(11): 1723-1727.

41. Ivanov V.A., Karpyuk E.A., Gavlina O.T., Kargov S.I. The role of the dependence of the enthalpy of ion exchange on temperature in predicting the behavior of ion-exchange systems. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019; 93(10): 1923-193

Информация об авторах / Information about the authors

О.Т. Гавлина – к.х.н., научный сотрудник, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

В.А. Иванов – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

O.T. Gavlina – Doctor of Chemistry, Scientist. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, e-mail: ogavlina@mail.ru

V.A. Ivanov – Doctor of Chemistry, Professor. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, e-mail: minilana@mail.ru

Статья поступила в редакцию 27.03.2023; одобрена после рецензирования 10.05.2023; принята к публикации 17.05.2023.

The article was submitted 27.03.2023; approved after reviewing 10.05.2023; accepted for publication 17.05.2023.