

УДК 544.726: 661.652

DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-4-84-93

А.Ш. Рамазанов<sup>1,2</sup>, М.А. Каспарова<sup>3</sup>, К.Г. Кунжуева<sup>2</sup>

### О перспективе извлечения соединений бора при комплексной переработке геотермальных рассолов

<sup>1</sup> Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики, филиал ОИВТ РАН; Россия, 367030, г. Махачкала, пр. И. Шамиля, 39а; a\_ramazanov@mail.ru;

<sup>2</sup> Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а;

<sup>3</sup> Прикаспийский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, филиал ФАНЦ РД; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. Дахадаева, 88

Представлены результаты сорбционного извлечения бора из геотермального рассола Берикейского месторождения Республики Дагестан в динамических условиях при pH 7.5 и скорости фильтрации 0.03 см/с различными анионитами в гидроксильной форме. Показано, что поликонденсационный анионит на основе моноэтаноламина и эпихлоргидрина (СБ-1) проявляет повышенную полную динамическую обменную емкость по бору 97 мг/г В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> по сравнению с анионитами полимеризационного типа АН-31 и ЭДЭ 27 и 11 мг/г В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> соответственно. Полная динамическая обменная емкость неорганического сорбента – криогранулированного гидроксида циркония (КГЦ) составила 64 мг/г В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Выявлено, что из опробованных сорбентов существенную емкость до проскока бора имеет только КГЦ, и он может быть использован для очистки борсодержащих водных растворов до ПДК 0,5 мг/дм<sup>3</sup> по бору. Установлено, что количественную десорбцию бора с сорбентов можно осуществить обработкой 1.25 М раствором NaOH. При этом концентрация бора в элюате в 5–10 раза выше, чем в исходном рассоле. Для извлечения бора в виде Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O из литийсодержащего геотермального рассола может быть использован анионит СБ-1. Предложена принципиальная технологическая схема получения Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O (бура) из геотермального рассола при его комплексной утилизации.

Ключевые слова: геотермальный рассол, бор, извлечение, сорбент, тетраборат натрия.

### Введение

Геотермальные рассолы (далее – *рассолы*) Республики Дагестан представляют интерес как перспективный источник тепловой энергии и соединений лития и других стратегически важных элементов (рубидий, цезий, стронций, бор и др.) [1–3].

Бор и его соединения используются в ядерной, металлургической, стекольной, текстильной, электротехнической промышленности, в медицине в качестве антисептических средств и сельском хозяйстве в качестве микроудобрений [4–6].

Вопрос об извлечении соединений бора (далее – *бора*) из рассолов может рассматриваться только при условии комплексной переработки гидроминерального сырья. При этом состав растворов, поступающих в борное производство после выделения других солей, будет отличаться от состава исходных рассолов. Поэтому исследования по извлечению бора непосредственно из исходных природных вод, по-видимому, не могут

иметь практического значения, за исключением отдельных случаев, когда содержание бора в воде уже достаточно высокое (более 0,1 % в пересчете  $B_2O_3$ ).

*Извлечение бора из водных растворов* возможно различными методами. Известны работы по извлечению бора из водных растворов методами осаждения и соосаждения в виде труднорастворимых осадков [7; 8]. Эти приемы сравнительно простые, однако имеют ряд существенных недостатков. Прежде всего они не обеспечивают получение продуктов нужного качества и приемлемую степень извлечения бора. Исследования [8] по извлечению бора из попутных нефтяных вод Южно-Сухокумского месторождения Республики Дагестан с содержанием 235 мг/дм<sup>3</sup>  $B_2O_3$  и общей минерализацией 108 г/дм<sup>3</sup> показали, что максимальная степень извлечения бора с гидроксидом магния до 25 % наблюдается при pH 10.5, температуре 293 К и времени перемешивания 30 минут. Повышение pH до 12 и времени перемешивания до 120 минут приводит к снижению величины соосаждения бора с гидроксидом магния. При высоких значениях pH равновесие между формами существования бора в растворе ( $BO_3^{3-}$ ,  $B_4O_7^{2-}$ ,  $BO_2^-$ ) смещается в сторону метаборат-иона, менее способного к соосаждению с гидроксидом магния по сравнению с тетраборат- и ортоборат-ионами [9]. Учитывая все это, методы осаждения можно считать малоэффективными для извлечения бора из рассола.

*Экстракция* – один из наиболее перспективных методов извлечения бора из рассолов, обладающий такими несомненными преимуществами, как легкость автоматизации, высокая скорость протекания процесса, высокая чистота получаемого продукта. Жидкостная экстракция, к примеру, много лет успешно используется в США [10] для получения борных продуктов из щелочных рассолов озера Серлз с содержанием бора более 1.4 % в пересчете  $B_2O_3$ . Но воды России, в отличие от зарубежных, содержат соли магния, имеют нейтральную среду и низкую концентрацию бора. Основной трудностью при реализации экстракционного процесса является потеря экстрагента с раствором. Эти потери связаны не только с растворимостью, но и с уносом эмульсии. Учитывая большие объемы перерабатываемых вод, помимо значительного расхода экстрагента на 1 т  $H_3BO_3$ , возникает серьезная экологическая проблема загрязнения окружающей среды.

*Более полное извлечение бора из рассолов* может быть достигнуто при использовании сорбционной технологии, однако возможности ее применения определяются рядом факторов, и прежде всего наличием и доступностью селективных и емких сорбентов на бор.

Для извлечения бора гидроминерального сырья синтезированы и испытаны различные сорбенты [11–21]. В частности, за рубежом разработан сорбент Amberlite IRA-743 [12; 14]. Его емкость по бору 1,5 мг-экв/г в растворах NaCl и  $MgCl_2$ . В нашей стране созданы аниониты полимеризационного типа АСД-4-1п, АН-31, АВ-17 и другие [15–17]. Эти аниониты в ОН-форме с хорошей избирательностью по бору проявляют статическую обменную емкость (СОЕ) 4.1, 3.8 и 1.4 мг/г соответственно. Их недостатки – низкая химическая стойкость и механическая прочность, отсутствие отечественного сырья для синтеза.

Неорганические сорбенты – криогранулированный гидроксид циркония (КГЦ) и гранулированный гидроксид магния–никеля–циркония (МНЦ) из растворов с концентрацией бора 1–2 г/дм<sup>3</sup> в пересчете на  $B_2O_3$  проявляют относительно высокую полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) около 46 мг/г и 19 мг/г соответственно [20;

21]. Однако КГЦ легко истирается, щелочная регенерация его ограничена низкой химической стойкостью. Сорбент МНЦ имеет скорость установления равновесия в 2 раза большую, чем у КГЦ, но уступает в емкости. Основной и серьезный недостаток МНЦ и КГЦ – низкая механическая прочность, что создает препятствие для их промышленного использования.

Для извлечения из водных растворов используют аниониты поликонденсационного типа на основе моноэтаноламина и эпихлоргидрина [22–24]. В работах [23; 24] установлено, что борселективный анионит СБ-1 в гидроксильной форме, по сравнению с хлорид-формой, обладает сверхэквивалентной сорбцией бора (26,8 ммоль/г) как из модельных растворов, так и из производственных сточных вод с высоким содержанием борной кислоты (0,47 моль/дм<sup>3</sup>). К недостаткам СБ-1 следует отнести большой удельный объем (3,5 см<sup>3</sup>/г) и быстрое снижение емкости с понижением концентрации бора в растворе, что исключает возможность его использования для глубокой очистки растворов от бора или переработки растворов с низкой исходной концентрацией бора.

На сегодня, по нашему мнению, ни один из известных сорбентов бора не отвечает всему комплексу требований технологии и работу по созданию сорбентов нельзя считать законченной.

Целью работы является проверка возможности использования некоторых доступных промышленных сорбентов для извлечения бора из геотермальных рассолов Республики Дагестан.

### **Экспериментальная часть**

Объект исследования – рассол Берикейского месторождения, расположенного на берегу Каспийского моря, в 28 км севернее г. Дербента в Южном Дагестане.

Вначале исходный рассол очищали от механических примесей, ионов железа, гидрокарбоната анионов обработкой раствором гидроксида натрия до pH 7.5.

Затем рассол подвергали обработке сорбентами (АН-31, ЭДЭ, СБ-1 и КГЦ) в динамике. Динамические опыты проводили на колонках при скорости фильтрации 0.03 см/с, обеспечивающей оптимальное время контакта сорбент–раствор.

Концентрацию бора на выходе из колонки определяли титрованием по методике с маннитом. После насыщения анионитов по бору производили их отмывку от маточного рассола 2 колоночными объемами дистиллированной воды. Регенерацию сорбентов осуществляли 1.25 М раствором NaOH. Для подготовки регенерированных сорбентов к следующему циклу сорбции проводили их отмывку дистиллированной водой.

### **Результаты и их обсуждение**

На выработанном Берикейском газонефтяном месторождении, расположенном в 5-ти километрах от берега Каспийского моря в Южном Дагестане, в результате аварии на скважине № 20 в 1954 году в последующем образовалось озеро газофлюидных грифонов с температурой 50–60 °С (рис. 1). Рассол данного месторождения с промышленным содержанием редких и рассеянных элементов – лития, рубидия, цезия, стронция, йода, брома, бора и др. (табл. 1) – более 60 лет стекает по дренажному каналу в Каспийское море, загрязняя курортную зону и шельф Каспийского моря.



Рис. 1. Фото озера грифонов Берикейского выработанного газонефтяного месторождения (октябрь, 2021 год)

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что рассолы Берикейского месторождения по содержанию редких и рассеянных элементов (литий, рубидий, цезий, стронций, йод, бром и др.) можно отнести к промышленным водам [25].

**Таблица 1. Физико-химическая характеристика рассола Берикейского месторождения Республики Дагестан**

| Наименование показателя          | Берикейский рассол | Содержание в промышленных водах [25] |
|----------------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| Дебит, м <sup>3</sup> /сут       | 1600               |                                      |
| pH                               | 6,4–6,7            |                                      |
| T, °C                            | 60                 |                                      |
| $\rho$ , г/см <sup>3</sup>       | 1,047              |                                      |
| $\text{Li}^+$ мг/дм <sup>3</sup> | 42                 | 10                                   |
| $\text{K}^+$                     | 590                | 350–1000                             |
| $\text{Na}^+$                    | 24060              | 20000                                |
| $\text{Rb}^+$                    | 3,6                | 3                                    |
| $\text{Cs}^+$                    | 0,6                | 0.5                                  |
| $\text{Mg}^{2+}$                 | 270                | 1000–5000                            |
| $\text{Ca}^{2+}$                 | 1400               | –                                    |
| $\text{Sr}^{2+}$                 | 260                | 300                                  |
| $\text{Ba}^{2+}$                 | 230                | –                                    |
| $\text{Fe}_{\text{общ}}$         | 23                 | –                                    |
| $\text{Cl}^-$                    | 41050              | 30000                                |
| $\text{Br}^-$                    | 165                | 200                                  |
| $\text{I}^-$                     | 15                 | 10                                   |
| $\text{HCO}_3^-$                 | 1350               | 36000                                |

|                          |       |       |
|--------------------------|-------|-------|
| $\text{SO}_4^{2-}$       | —     | 34000 |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$  | 330   | 600   |
| $\text{H}_3\text{SiO}_3$ | 24    |       |
| минерализация            | 69810 |       |

Вопрос об извлечении бора из данного рассола в виде товарного продукта можно рассматривать при комплексной утилизации их как многокомпонентного гидроминерального сырья стратегически важных химических соединений, в том числе с целью решения актуальных задач химической технологии и экологии. Для их решения опробованы синтетические аниониты. Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что удельный объем использованных полимерных органических анионитов одинаков. Следовательно, удельный объем неорганического сорбента (КГЦ) примерно в 1.7–1.8 раза меньше, чем у них.

Таблица 2

| Наименование | Масса, г | Объем, $\text{см}^3$ | Высота слоя, см | Удельный объем, $\text{см}^3/\text{г}$ |
|--------------|----------|----------------------|-----------------|----------------------------------------|
| ЭДЭ          | 5.9      | 31.5                 | 17              | $3.4 \pm 0.1$                          |
| АН-31        | 5.3      | 18.0                 | 21              | $3.4 \pm 0.1$                          |
| СБ-1         | 3.0      | 10.8                 | 12              | $3.6 \pm 0.2$                          |
| КГЦ          | 5.5      | 10.8                 | 12              | $2.0 \pm 0.2$                          |

Выходные кривые, показывающие зависимость концентрации бора в фильтрате от объема раствора, пропущенного через колонку с сорбентом, изображены на рис. 2.

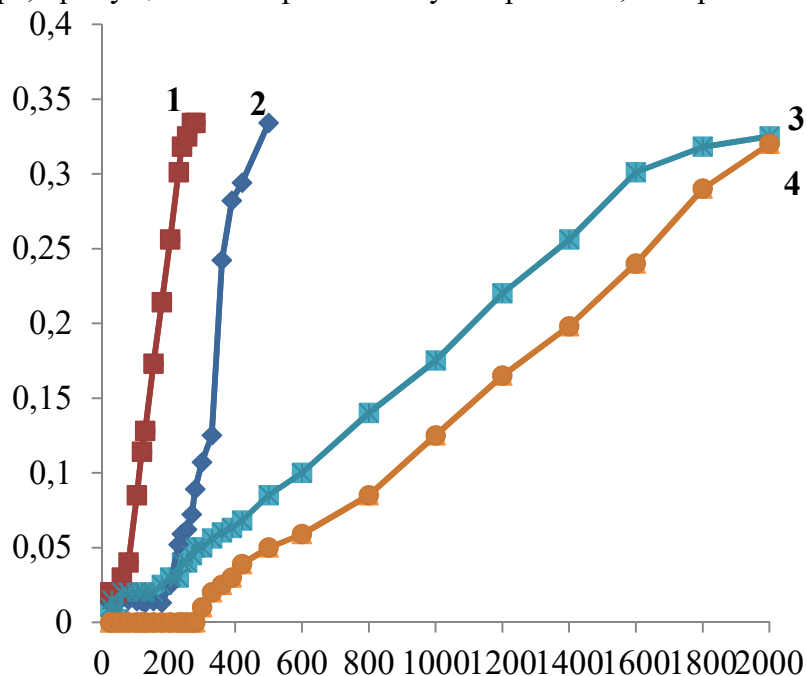


Рис. 2. Выходные кривые сорбции бора из геотермального рассола Берикейского месторождения:  $\text{C}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 0.325 \text{ мг/дм}^3$ ;  $\text{pH} = 7.5\text{--}8.0$ ;  $T = 20\text{--}25^\circ\text{C}$ ;  $V = 0.03 \text{ см/с}$ ; 1 – ЭДЭ; 2 – АН-31; 3 – СБ-1 и 4 – КГЦ

Как видно из выходных кривых сорбции бора, существенную емкость до проскока бора имеет только КГЦ. При этом на выходе из колонки рассол с исходной концентрацией  $B_2O_3$  0.32–0.33 мг/дм<sup>3</sup> появляется при пропускании через 1 г сорбента: ЭДЭ, АН-31, СБ-1 и КГЦ, объема рассола – 47, 94, 667 и 364 см<sup>3</sup> соответственно.

Наибольшую полную динамическую обменную емкость по бору имеет СБ-1 – 97 мг/г  $B_2O_3$ . Емкость составляет КГЦ – 64 мг/г, АН-31 – 27 и ЭДЭ – 11 мг/г  $B_2O_3$ . Из полученных результатов следует, что интерес для извлечения бора из исследуемого рассола могут представлять СБ-1 и КГЦ.

Однако, чтобы рекомендовать тот или иной сорбент для применения, необходимо установить возможность регенерации насыщенного сорбента, позволяющую при этом получать более концентрированный раствор бора по сравнению с исходным рассолом.

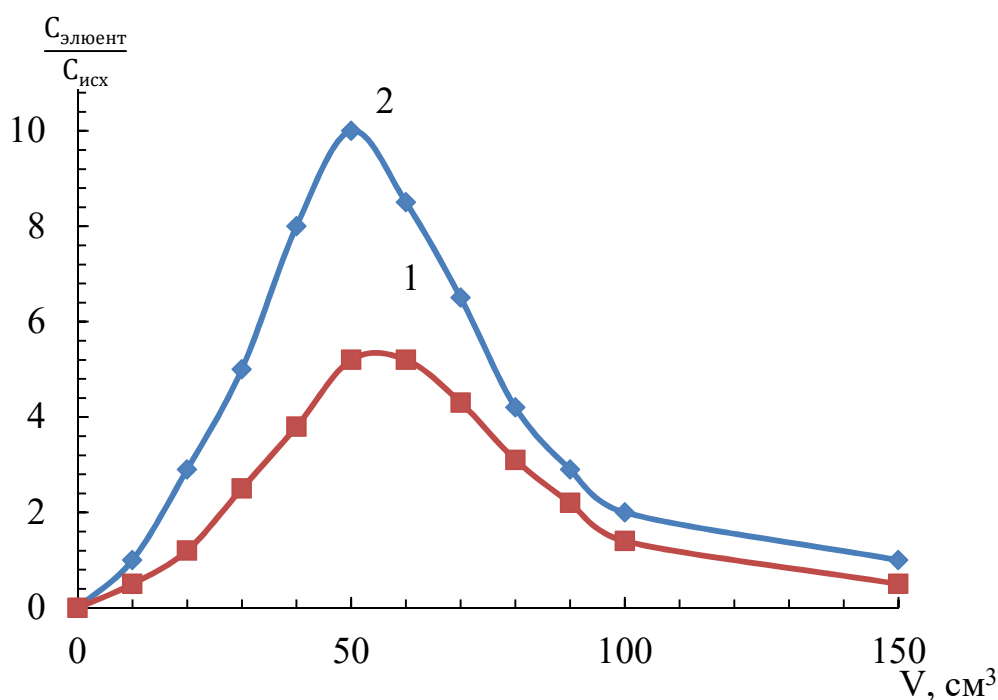


Рис. 3. Выходные кривые десорбции бора с сорбентов СБ-1 (1), КГЦ (2) 1 М раствором NaOH

Хорошие пики на выходных кривых десорбции у КГЦ и СБ-1 (рис. 3) позволяют рекомендовать сорбент СБ-1 для извлечения бора из концентрированных растворов, а сорбент КГЦ – для очистки вод до значений, близких к ПДК, если возникает такая необходимость.

В связи с тем, что в комплексной схеме переработки рассолов могут быть предусмотрены такие узлы, как упаривание, извлечение магния, кальция, стронция, лития, йода, брома и т. д., необходимо определить, после какой технологической стадии практически целесообразно поместить узел извлечения бора.

Исходя из литературных данных, оптимальными условиями сорбции бора для сорбента СБ-1 являются: концентрация бора –  $1.5\text{--}3.0\text{ г/дм}^3\text{ В}_2\text{О}_3$ , низкий солевой фон (отсутствие ионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) pH  $4.5\text{--}7.5$  [10; 24]. Поэтому выгоднее будет проводить извлечение бора из многократно упаренного рассола после осаждения солей магния, кальция, стронция и подкисленного до pH = 4, так как равновесное значение pH раствора после прохождения через колонну с сорбентом СБ-1 становится выше исходного на 2–4 единицы и может выйти за пределы оптимальных значений pH.

Берикейский рассол после концентрирования в 6 раз и выделения солей магния, кальция, стронция будет иметь следующий состав ( $\text{мг/дм}^3$ ):  $\text{Na}^+$ –37200,  $\text{K}^+$ –3540,  $\text{Cl}^-$ –60560,  $\text{Br}^-$ –990,  $\text{I}^-$ –90,  $\text{В}_2\text{О}_3$ –1950.

Сконцентрированный рассол подается на сорбционные колонны, соединенные последовательно. По мере насыщения сорбента в колоннах его промывают обессоленной водой или дистиллятом, затем регенерируют 1.25 N раствором NaOH. После регенерации сорбент опять промывается и подключается к линии подачи рассола, а элюат подается на выпарные чаши. Упаренный раствор подвергается сгущению на центрифуге. Маточник используется для приготовления раствора щелочи, а пульпа идет на вакуумный кристаллизатор. Полученные кристаллы  $\text{Na}_2\text{В}_4\text{О}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  промывают водой (конденсатом) и сушат на барабанной сушилке.

Извлечение бора из сконцентрированного рассола сорбентом СБ-1 может быть осуществлено по технологической схеме:

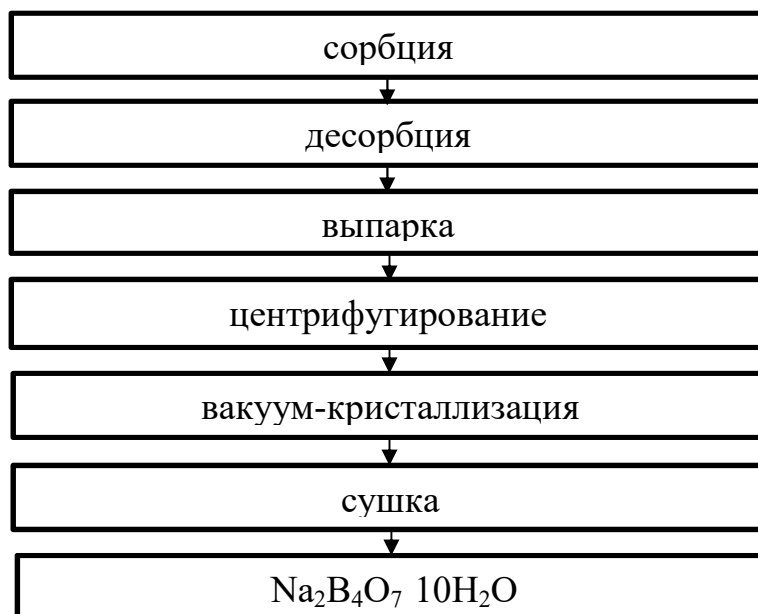


Схема 1. Принципиальная технологическая схема получения  $\text{Na}_2\text{В}_4\text{О}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  из геотермального рассола

### Заключение

При переработке  $550000\text{ м}^3$  самоизливающегося Берикейского рассола в год получается  $91250\text{ м}^3$  – в 6 раз концентрированного рассола с содержанием 178 т  $\text{В}_2\text{О}_3$ . ПДОЕ сорбента СБ-1 для концентрированного рассола при температуре 313 К, по данным [24], равно 91 мг/г  $\text{В}_2\text{О}_3$ . Примем длительность цикла (время, необходимое для насыщения одной колонны с последующей регенерацией) за 24 часа. За это время через

колонну пройдет  $91250/365 = 250 \text{ м}^3$  рассола с содержанием  $487.5 \text{ кг B}_2\text{O}_3$ . Этим объемом рассола (с содержанием  $250 \text{ м}^3 \times 1.95 \text{ кг/м}^3 = 487.5 \text{ кг B}_2\text{O}_3$ ) можно довести до полного насыщения по бору  $5357 \text{ кг}$  сорбента СБ-1 с ПДОЕ  $0.091 \text{ кг/кг}$ . Объем, занимаемый этим количеством сорбента в колонне, при удельном объеме СБ-1  $3.5 \text{ см}^3/\text{г}$  составит около  $19 \text{ м}^3$ . Для обеспечения непрерывного извлечения бора в течение года необходимо заполнить три колонны (две рабочие и одну регенерационную) сорбентом общей массой  $5357 \times 3 = 16071 \text{ кг}$ . При этом ежегодная потеря сорбента с фильтратом за счет уноса  $5 \text{ г/м}^3$  может составить примерно  $450\text{--}460 \text{ кг}$ . При 95%-ном извлечении бора из самоизливающегося Берикейского рассола можно получить  $463 \text{ т Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  с оптовой стоимостью  $50.9 \text{ млн рублей}$ .

На данном этапе исследования оценить себестоимость 1 тонны тетрабората натрия нет возможности – это будет задачей дальнейшего исследования.

### Литература

1. Alkhasov A.B., Alkhasova D.A., Ramazanov A.Sh. Technologies of geothermal resources development in south of Russia // *Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources*. 2020. Vol. 6, no. 1. – P. 1–7.
2. Алхасов А.Б., Алхасова Д.А., Алишаев М.Г., Рамазанов А.Ш., Рамазанов М.М. Освоение геотермальной энергии / под ред. В.Е. Фортова. – М.: Физмат, 2022. – 320 с.
3. Рамазанов А.Ш., Атаев Д.Р., Каспарова М.А. Получение карбоната лития высокого качества из литий содержащих природных рассолов // *Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология*. 2021. Т. 64, № 4. – С. 52–58.
4. Большая Российская энциклопедия: СПб.: Норинт, 2004. – 1456 с.
5. Палеха В.А., Гетьман А.А. Бор. Свойства и применение в ядерной энергетике // *Литье и металлургия*. 2017. Т. 3 (88). – С. 91–94.
6. Лозовая Е.Ю. и др. Применение бора и его соединений в металлургии: монография. – Новосибирск: Наука, 2018. – 156 с.
7. Самбурский Г.А. Анализ технико-экологических проблем удаления бора из природной воды // *Вестник МИТХТ*. 2011. Т. 6, № 4. – С. 118–125.
8. Максин В.И., Ахмедов М.И., Рамазанов А.Ш. Соосаждение бора с гидроксидом магния из высокоминерализованных термальных вод // *Химия и технология воды*. 1990. Т. 12, № 1. – С. 11–14.
9. Валяшко М.Г., Власова Е.В. К вопросу о состоянии бора в водных растворах // *Геохимия*. 1966. № 7. – С. 818–831.
10. Петров Б.А. Техничко-экономические проблемы извлечения бора из ГМС // *Труды УНИХИМ*. – Свердловск, 1983. Вып. 56. – С. 36–47.
11. Атаманюк В.Ю., Трачевский В.В. Сорбционный и ионообменный методы извлечения бора из природных и сточных вод (обзор) // *НАУКОВІ ЗАПИСКИ. Хімічні науки і технології*. 2002. Т. 20. – С. 3–28.
12. Boncukcuoglu R., Erdem Yilmaz A., Muhtar Kocakerim M., Copur M. An empirical model for kinetics of boron removal from boron-containing wastewaters by ion exchange in a batch reactor // *Desalination*. 2004. No. 160 (2). – P. 159–166.
13. Kabay N., Yilmaz-Ipek I., Soroko I., Makowski M., Kir-mizisakal O., Yag S., Bryjak M., Yuksel M. Removal of boron from Balcova geothermal water by ion exchange microfiltration hybrid process // *Desalination*. 2009. Vol. 241. – P. 167–173.
14. Parsaei M., Goodarzi M.S., Nasef M.M. Adsorption Study Removal of Boron Using Ion exchange Resin in Batch System // *International conference on Environmental Science and Technology. IPCBBE (Singapore)*. 2011. No 6. – P. 398–402.

15. Винницкий В.А., Нечаев А.Ф., Чугунов А.С. Динамика сорбции борной кислоты различными формами высокоосновного анионита АВ-17 и минимизация ее потерь в технологическом цикле АЭС // Экология и системы жизнеобеспечения. 2013. № 20 (46). – С. 81–84.
16. Винницкий В.А., Чугунов А.С., Нечаев А.Ф. Сорбция борной кислоты гидроксильной формой высокоосновного анионита АВ-17-8 и направление модернизации систем спецводоочистки АЭС // Успехи химии и химической технологии. 2013. Т. 27, № 6. – С. 84–87.
17. Белова Т.П. Экспериментальное исследование сорбционного извлечения бора и лития из термальных вод // Вулканология и сейсмология. 2017. № 2. – С. 38–44.
18. Demey H., Barron-Zambrano J., Mhadhbi T., Miloudi H., Yang Z., Ruiz M., Sastre A.M. Boron removal from aqueous solutions by using a novel alginate-based sorbent: comparison with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles. *Polymers*. 2019. Vol. 11, no. 9. – P. 1509.
19. Еришова Л.С., Белова Т.П. Исследование сорбции бора промышленными анионитами из модельных растворов, имитирующих геотермальные теплоносители в динамическом режиме // Башкирский химический журнал. 2019. Т. 26, № 4. – С. 74–77.
20. Леонтьева Г.В., Томчук Т.К., Вольхин В.В. Способ сорбционного извлечения бора из растворов. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://findpatent.ru/patent/94/946647.html>.
21. Леонтьева Г.В. Влияние некоторых факторов на кинетику сорбции ионов бора типа МНЦ // Журнал прикладной химии. 1991. № 2. – С. 64–72.
22. Sarri S., Misaelides P., Zamboulis D., Warchol J. Boron removal from aqueous solutions by a polyethylenimine-epichlorohydrin resin. *J. Serb. Chem. Soc.* 2018. No 83 (2). – P. 251–264.
23. Липунов И.Н., Первова И.Г., Никифоров А.Ф., Клепалова И.А. Динамика сорбции борной кислоты борселективным анионитом типа СБ // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2021. № 5. – С. 112–124.
24. Липунов И.Н., Первова И.Г., Никифоров А.Ф. Сорбция борной кислоты анионитами поликонденсационного типа // Изв. вузов: Химия и хим. технология. 2021. Т. 64, вып. 8. – С. 42–48.
25. Бондаренко С.С., Куликов Г.В. Подземные промышленные воды. – М.: Недра, 1984. – 358 с.

Поступила в редакцию 14 ноября 2022 г.

УДК 544.726: 661.652

DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-4-84-93

## On the Prospect of Extraction of Boron Compounds in the Complex Processing of Geothermal Brines

*A.Sh. Ramazanov<sup>1,2</sup>, M.A. Kasparova<sup>3</sup>, K.G. Kunzhueva<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Geothermy and Renewable Energy (branch of the Federal State Budgetary Institution «United Institute of High Temperatures of the RAS»); Russia, 367030, Makhachkala, I. Shamil ave., 39a; a\_ramazanov\_mail.ru;*

<sup>2</sup>*Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; a\_ramazanov\_mail.ru;*

<sup>3</sup>*Caspian Zonal Research Veterinary Institute (branch of Federal Agrarian Research Center of the Republic of Dagestan); Russia, 367000, Makhachkala, Dakhadaev st., 88;*

The results of sorption extraction of boron from geothermal brine produced from the Berikskoye deposit of the Republic of Dagestan under dynamic conditions at pH 7.5 and filtration rate 0.03cm/s with various anionites in hydroxyl form are presented. It is shown that polycondensation anionite based on monoethanolamine and epichlorohydrin (SB-1) exhibits an increased total dynamic exchange capacity of 97 mg/g B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> boron compared with polymerization type AN-31 and EDE 27 and 11 mg/g B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively. The total dynamic exchange capacity of the inorganic sorbent – cryogranulated zirconium hydroxide was 64 mg/g B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It was found that of the tested sorbents, only it has a significant capacity before the appearance of boron in the filtrate, and it can be used to purify boron-containing aqueous solutions to a maximum boron concentration of 0.5 mg/dm<sup>3</sup>. It was found that quantitative boron sorption from sorbents can be carried out by treatment with 1.25 M NaOH solution. The concentration of boron in the eluate is 5–10 times higher than in the initial brine. To extract boron in the form of Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O from lithium-containing geothermal brine, SB-1 anionite can be used. A basic technological scheme for obtaining Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O (borax) from geothermal brine during its complex utilization is proposed.

Keywords: *geothermal brine, boron, extraction, sorbent, sodium tetraborate.*

*Received 14 November 2022*