



УДК 543.514:546.562

Получение обогащенного калием природного цеолита двухтемпературным ионообменным методом с использованием морской воды

Окуджава Н.Г., Берашвили Ц.А., Мамукашвили Н.Ш.

Тбилисский Государственный Университет им. И. Джавахишвили, Грузия, Тбилиси

Аннотация

В работе исследован процесс концентрирования и разделения компонентов из морской воды на природном цеолите - клиноптилолите двухтемпературным ионообменным методом без использования вспомогательных реагентов. Предложена каскадная схема получения обогащенного калием цеолита. Получаемый материал может быть использован в качестве мелиоранта и бесхлорного калийного удобрения пролонгированного действия

Ключевые слова: цеолит, калий обогащение, морская вода, ионный обмен

Reagent-less dual-temperature process of concentration and separation of seawater components on natural zeolite - clinoptilolite was studied in the presented work. A cascade scheme is proposed for the production of zeolite enriched by potassium. The product can be applied as a meliorant and the chlorine-less potassium fertilizer of long-term action.

Введение

В связи с острым дефицитом калийных минеральных удобрений весьма актуально их получение нетрадиционными методами из доступного и дешевого сырья. Для многих морских регионов, где сосредоточены большие запасы природного цеолита-клиноптилолита, селективного к иону калия, довольно привлекательны сорбционные технологии для производства калийных удобрений. Однако внедрение таких технологий сдерживается неудовлетворительными экономическими и экологическими показателями, связанными, главным образом, с использованием вспомогательных реагентов для регенерации природных ионообменных материалов [1]. В работах Хамизова Р.Х. и сотрудников [1-3] был обнаружен эффект терморегулируемой селективности клиноптилолита к ионам металлов, в частности, показана сильная зависимость сорбции калия от температуры. С использованием этого эффекта в работе [3], а также в нашей работе [4] была продемонстрирована принципиальная возможность концентрирования калия из морской воды без использования каких-либо вспомогательных химических реагентов. Иванов В.А. и соавторы [5] исследовали динамическим колоночным методом влияние температуры на обмен щелочных металлов на клиноптилолите месторождений Дзегви, Тедзами и Сокирница. С использованием модельных

растворов они также экспериментально продемонстрировали разделение ионов калия и натрия двухтемпературным методом. В настоящей работе представлены результаты экспериментов по концентрированию и разделению компонентов из реальной воды Черного моря с использованием клиноптилолитов месторождений Тедзами и Дзегви.

Эксперимент

В работе использовали природные гранулированные туфы месторождений Тедзами и Дзегви (Грузия) с содержанием клиноптилолита (Кл) 89% и 85%, соответственно. Химические составы использованных материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав использованных цеолитных материалов (% , масс.)

Кл.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	Si/Al
Дз	60,1	12,86	1,57	1,58	4,54	1,68	1,38	-	16,3	4,13
Тд	59,80	12,30	3,60	1,60	5,70	2,00	1,30	0,13	13,00	4.29

Гранулированный материал рассеивали на ситах и выделяли рабочие фракции с размерами гранул 1.0-1.5 мм и 2.0-2.5 мм.

В опытах использовали две партии Черноморской воды, взятой в акватории г. Батуми с макрокомпонентным составом, представленным в табл. 2.

Таблица 2. Состав воды Черного моря, использованной в экспериментах

Содержание компонентов	Na ⁺ г/л	Mg ²⁺ г/л	Ca ²⁺ г/л	K ⁺ г/л	Cl ⁻ г/л	SO ₄ ²⁻ г/л
Партия 1	6.8	0.75	0.24	0.23	10.7	1.47
Партия 2	8.7	0.98	0.34	0.31	13.9	1.90

Эксперименты по ионному обмену проводили в динамических условиях с использованием ионообменных колонок с термостатирующей рубашкой. Для определения полной обменной емкости образцов клиноптилолита их, в отдельных колонках, переводили сначала в аммонийную форму обработкой 10 колоночными объемами горячего (50⁰С) раствора NH₄Cl с концентрацией 50 г/л. Сорбенты затем отмывали деионизованной водой и переводили в Na-форму 10 колоночными объемами раствора хлорида натрия с концентрацией 50 г/л. Измеренные значения полной обменной емкости соответствующих Na-форм составили: для клиноптилолита Тедзами (Тд): $\bar{c}_{\Sigma} = 2.04$ мг-экв/г, для клиноптилолита Дзегви (Дз): $\bar{c}_{\Sigma} = 1.91$ мг-экв/г.

В опытах, имитирующих первую ступень двухтемпературного разделения, использовали слой ионообменника объемом 20 мл с параметрами: $l = 17$ см: $S = 1.18$ см². В экспериментах с концентратом первой ступени использовали слой ионообменника объемом 6 мл с параметрами: $l = 14$ см: $S = 0.43$ см². Опыты по двухтемпературному разделению проводили следующим образом: через колонку первой ступени с клиноптилолитом в природной форме пропускали 1500 мл исходной морской воды при температуре 15⁰С. Затем колонку прогревали с помощью внешнего теплоносителя до температуры 80⁰С и через колонку

продолжали пропускать нагретую до этой же температуры морскую воду (всего 500мл). Выходящий из колонны раствор собирали в одну емкость, охлаждали до 15⁰С и пропускали через колонку второй ступени. Выходящие из колонок растворы собирали фракциями по 20 мл. Определение содержания катионов металлов в растворах осуществляли методом пламенной фотометрии с использованием фотометров модели PFP7 фирмы JENWAY, а также комплексонометрическим титрованием в аммиачной и сильнощелочной средах с использованием в качестве индикаторов, соответственно, эриохрома черного и мурексида.

Концентрации компонентов в фазе ионообменника в ходе сорбционных экспериментов определяли по формуле:

$$\bar{c}_i = \frac{c_{0,i}(V_n - V_0) - \sum_{i=1}^{i=n} c_i V_i}{m} \quad (1)$$

где: $c_{0,i}$ - исходная концентрация раствора (мг-экв/мл), V_n - объем раствора, прошедшего через колонку до выхода n -ой фракции (мл), V_0 - свободный объем в колонке, определяемый раствором под слоем сорбента и в порозном пространстве слоя, c_i - концентрация компонента в i -ой фракции, m - масса сорбента в г.

Результаты и их обсуждение

На рис.1-6 представлены результаты, полученные в процессах концентрирования и разделения компонентов морской воды в сорбционных процессах. На рис. 1,3,5 показаны последовательно расположенные выходные кривые сорбции и десорбции иона калия в двухтемпературном эксперименте на колонках первой ступени, а также выходные кривые сорбции на второй ступени. Как видно из этих данных, при пропускании морской воды при пониженной температуре имеет место селективная сорбция ионов калия, при обработке сорбента горячей морской водой происходит десорбция K^+ и регенерация ионообменника. Полученные результаты на качественном уровне соответствуют данным, представленным в работах [3-6]. При этом значения коэффициентов концентрирования несколько ниже, чем в работе [5].

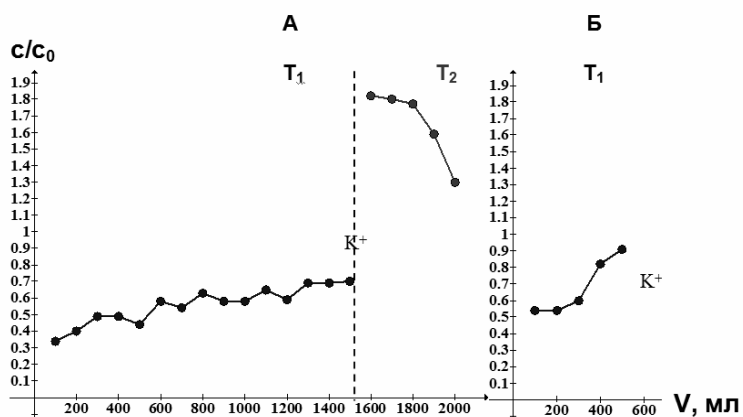


Рис. 1. Выходные кривые сорбции и десорбции на первой ступени (А) и сорбции на второй ступени (В) для иона K^+ на клиноптилолите Дзегви (2.0-2.5 мм). А - скорости пропускания растворов на стадии сорбции (v_s) - 100 мл/ч, на стадии десорбции (v_d) - 50 мл/ч; Б - v_s - 70мл/ч.

Это можно объяснить тем, что на стадии сорбции не было достигнуто истинное равновесие между фазой природного цеолита и морской воды. Наибольший температурный коэффициент концентрирования наблюдался для цеолита Дзегви (Рис.1). На рис.5 показаны выходные кривые для иона кальция. Видно, что на низкотемпературных стадиях, соответствующих сорбционным процессам для иона калия, наблюдается десорбция кальция. Противоположное влияние температуры на селективность клиноптилолита к K^+ , Ca^{2+} , наблюдаемое на этом рисунке, соответствует данным, опубликованным в работах [1,6]. Именно этот эффект, связанный с противоположным направлением терморегулируемой селективности клиноптилолита к указанным компонентам, содержащимся в морской воде в равных концентрациях, является главной движущей силой двухтемпературного процесса разделения. Практический эффект состоит также и в том, что облегчается сорбция на второй ступени иона калия из обогащенного концентрата первой ступени в связи с низким содержанием в нем иона кальция.

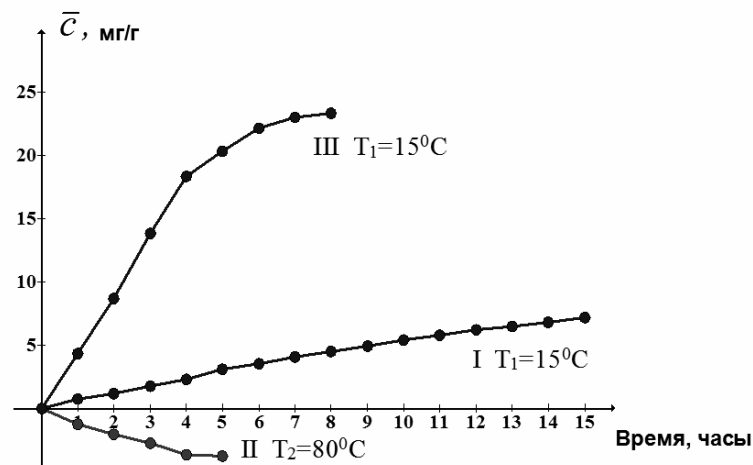


Рис. 2. Обогащение (I, III) и обеднение (II) фазы цеолита Дзегви (2.0-2.5 мм) калием в колоннах первой (I,II) и второй (III) ступени в ходе процессов концентрирования и разделения

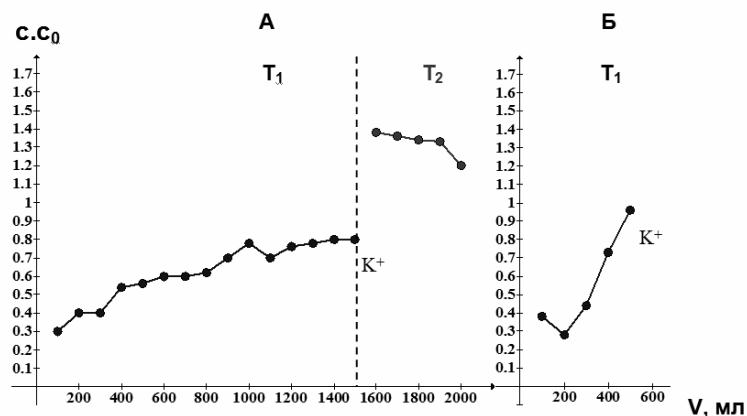


Рис. 3. Выходные кривые сорбции и десорбции на первой ступени (А) и сорбции на второй ступени (Б) для иона K^+ на клиноптилолите Тедзами (2.0-2.5 мм).

А - скорости пропускания растворов на стадии сорбции (v_s) - 100 мл/ч, на стадии десорбции (v_d) - 50 мл/ч; Б - v_s - 70мл/ч.

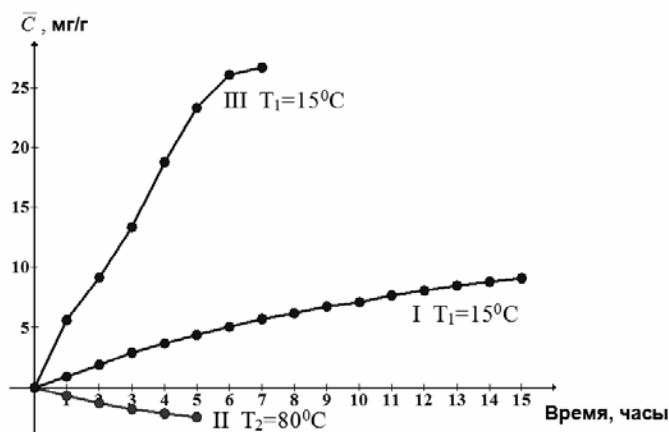


Рис. 4. Обогащение (I, III) и обеднение (II) фазы цеолита Тедзами (2.0-2.5 мм) калием в колоннах первой (I,II) и второй (III) ступени в ходе процессов концентрирования и разделения

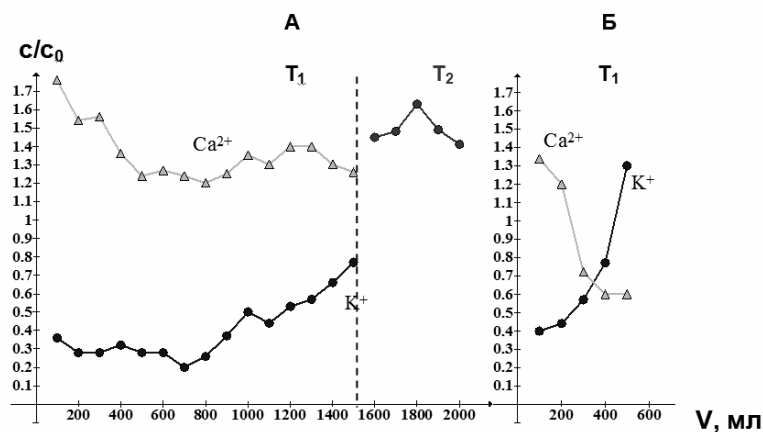


Рис. 5. Выходные кривые сорбции и десорбции на первой ступени (А) и сорбции на второй ступени (В) для иона K^+ на клиноптилолите Тедзами (1.0-1.5 мм).

А - скорости пропускания растворов на стадии сорбции (v_s) - 100 мл/ч, на стадии десорбции (v_d) - 50 мл/ч; Б - v_s - 70 мл/ч.

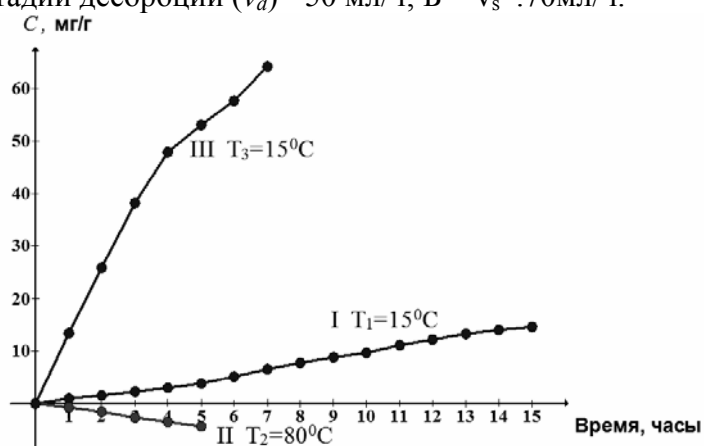


Рис. 6. Обогащение (I, III) и обеднение (II) фазы цеолита Тедзами (1.0-1.5 мм) калием в колоннах первой (I,II) и второй (III) ступени в ходе процессов концентрирования и разделения

Данные, приведенные на Рис. 1,2,3,4 показывают, что при использовании клиноптилолита с грануляцией 2.0-2.5 мм, двухступенчатое концентрирование приводит к получению обогащенного цеолита с содержанием обменного калия 2.4 - 2.8% по массе (2.9-3.4% по K_2O). Общее содержание калия по сравнению с исходным природным материалом увеличивается, в среднем, в 2.5 раза, при этом содержание обменного калия увеличивается почти в 5 раз. Сравнение полученных результатов по обогащению цеолита Тедзами различной грануляции (Рис.4 и Рис.6) показывает, что при прочих равных условиях уменьшение среднего размера гранул приводит к возможности получения практически насыщенного обменным калием клиноптилолита с содержанием целевого компонента 6.4% по массе (7.7% по K_2O). Общее содержание калия по сравнению с исходным природным материалом увеличивается, в среднем, в 5.7 раза, а содержание обменного калия - более, чем в 10 раз. Такой материал может быть успешно использован в качестве почвенного субстрата для интенсивного растениеводства.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования двухтемпературного безреагентного ионообменного метода для выделения калия из морской воды с помощью природных цеолитов.

Список литературы

- 1.Khamizov R.Kh., Muraviev D.N., Warshavsky A. Recovery of valuable mineral components from seawater by ion-exchange and sorption methods//in Ion Exchange and Solvent Extraction/ed. J.A.Marinsky and Y.Marcus. 1995. N.-Y., V.12. P.93-148.
- 2.Бутенко Т.Ю., Хамизов Р.Х., Бронов Л.В., Вебер М.Л. Сравнительное изучение ионообменных свойств природных цеолитов// Деп. ВИНТИ 7.02.89. N 811-B89, 1989.С.1-26.
- 3.Хамизов Р.Х., Мелихов С.А., Новикова В.А., Сковыра В.В. Патент РФ 2006495.1994.
- 4.Беруашвили Ц.А., Хамизов Р. Х., Сидамонидзе Ш. И. Патент Грузии U 802 06.01.2001г.
- 5.Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gavlina O.T., Gorshkov V.I. Dual-temperature reagent-less ion-exchange separations of alkali metal salts on zeolites// Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 65. P.257-265.,
- 6.Беруашвили Ц. А., Хеладзе Т. А., Такаишвили Н. В., Думбадзе Н. П., Сидамонидзе Ш. И. Равновесие обмена ионов на природном клиноптилолите Дзегви в бинарных системах// Сорбционные и хроматографические процессы. 2008, Т. 8..Вып. 5 , С. 869-874