



УДК 66.082' 087.97:546.32

## Концентрирование и разделение продуктов электродиализной переработки морской воды ионообменным двухтемпературным методом с использованием природного цеолита

Гоциридзе Р.С., Испирян А.Г., Лория Л.И.,  
Мепаришвили Н.А., Бериашвили Ц.А.

*Научно-исследовательский институт мембранной технологии  
при Батумском государственном университете им. Шота Руставели, Батуми*

Поступила в редакцию 28.05.2008 г.

### Аннотация

В работе предложен и исследован процесс концентрирования и разделения компонентов из морской воды комбинированным сорбционно-мембранным методом без использования вспомогательных реагентов. Предварительная переработка морской воды проводится методом электродиализа с получением концентрата, частично обогащенного по калию. Дальнейшее разделение компонентов с получением обогащенного по калию по отношению к кальцию раствора проводится на природном цеолите - клиноптилолите, двухтемпературным ионообменным методом. Процесс позволяет добиться большего накопления целевого компонента в одной ступени по сравнению с двухтемпературной схемой переработки исходной морской воды. В перспективе, он может быть использован при получении насыщенных калием искусственных почвенных субстратов - зеопоник.

A combined sorption-membrane reagent-less process is proposed and studied in the presented work for separation and concentration of seawater components. Preliminary treatment of seawater is carried out by electro-dialysis in which a concentrate partially enriched with potassium is produced. Further separation of components with the production of potassium-enriched solution is achieved with natural zeolite-clinoptilolite by the use of dual-temperature ion exchange technique. The developed process, compared to the dual-temperature scheme of rough seawater processing, allows more effective collection of target component within one step of sorption treatment. Prospectively, the process can be applied for production of artificial soils (zeoponics) saturated with potassium nutrient

### Введение

В последние десятилетия значительное внимание исследователей уделяется поиску новых технологий получения калийсодержащих продуктов из нетрадиционного сырья, что связано с острым дефицитом калийных минеральных удобрений [1]. Для ряда прибрежных регионов, где сосредоточены большие запасы природного цеолита-клиноптилолита, селективного к иону калия, довольно привлекательны сорбционные технологии для производства калийных удобрений из

морской воды. Одним из перспективных направлений в решении такой задачи является использование экологически безопасных двухтемпературных методов концентрирования и разделения компонентов морской воды на клиноптилолите без использования вспомогательных химических реагентов для регенерации сорбента на различных ступенях накопления калия [2,3]. Созданию научных основ для такой технологии и исследованию физико-химических закономерностей двухтемпературного разделения на клиноптилолите посвящены работы [4-6]. В работе [7] представлены результаты экспериментов по концентрированию и разделению компонентов из реальной воды Черного моря с использованием клиноптилолитов месторождений Тедзами и Дзегви. Отличительной особенностью воды Черного моря, по сравнению с другими морями океанического состава, является практически в два раза более низкое содержание компонентов, в том числе, иона калия. Это может привести к дополнительным издержкам при реализации двухтемпературной ионообменной технологии из-за необходимости перерабатывать большие объемы исходной воды, в особенности, нагретой морской воды. Для решения этой проблемы в данной работе впервые сделана попытка использования комбинированного сорбционно-мембранного способа.

### Эксперимент

В работе использовали природный гранулированный туф месторождения Тедзами (Грузия) с содержанием клиноптилолита (Кл) 89%. Химический состав использованного материала приведен в таблице 1.

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

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	Si/Al
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 рабочую фракцию со средним размером гранул 1.0 мм.

В опытах использовали морскую воду, взятую в акватории г.Батуми.

Эксперименты по электродиализу проводили на модельной электродиализной установке принципиальная схема которой представлена на Рис. 1. Установка содержала 6 рабочих камер, ограниченных сильноокислотной катионитной мембраной МК-40 и сильноосновной анионитной мембраной МА-40. Толщина прокладок в камерах дилуирования и концентрирования составляла 0.9 мм. Диализатный тракт работал в прямоточном режиме, концентратный – в циркуляционном режиме. Исходная морская вода подавалась в оба тракта. Промывка последовательно соединенных электродных камер осуществлялась морской водой.

Расходы по рабочим трактам находились в пределах 60 – 70 л/ч. Процесс концентрирования проводился при заданном напряжении  $U = 1$  Вольт на ячейку (общее напряжение = 30 в.), периодически проводилась смена полярностей электродов и гидравлических потоков с целью предотвращения отложения осадков в камерах электродиализатора. Сила тока в зависимости от температуры составляла от 3,8 до 6,2 А.

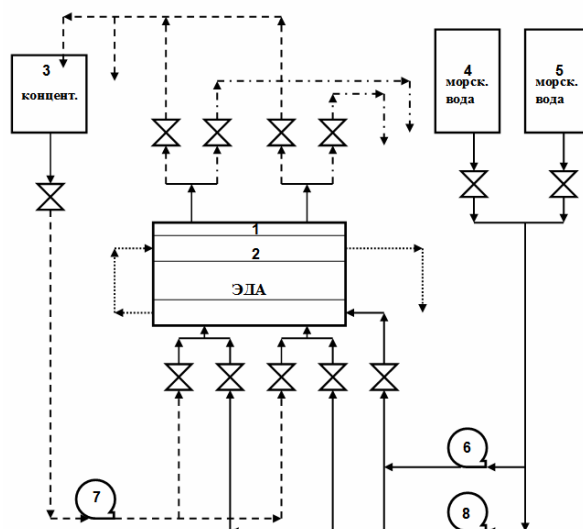


Рис. 1. Принципиальная схема электродиализной установки. 1,2 - камеры концентрирования и дилуирования электродиализного аппарата (ЭДА); 3-5 - емкости; 6-8 насосы

Для определения полной обменной емкости клиноптилолита его в отдельной колонке переводили сначала в аммонийную форму обработкой 10 колоночными объемами горячего ( $50^{\circ}\text{C}$ ) раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с концентрацией 50 г/л. Сорбент затем отмывали деионизованной водой и переводили в Na-форму 10 объемами раствора хлорида натрия с концентрацией 50 г/л. Измеренное значение полной обменной емкости Na-формы клиноптилолита было равным  $\bar{c}_{\Sigma} = 2.04$  мг-экв/г.

Рабочие эксперименты по ионному обмену проводили в динамических условиях с использованием лабораторной ионообменной установки, показанной на рис.2. В колонку загружался природный клиноптилолит в количестве 200 г.

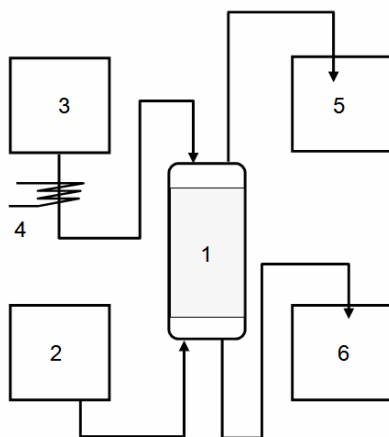


Рис. 2. Схема ионообменной установки.

1 - термостатируемая ионообменная колонка; 2- ёмкость с электродиализным концентратом; 3- ёмкость для морской воды; 4 - нагреватель; 5,6 - емкости для сбора фильтратов.

В ёмкость 1 заливали концентрат, полученный переработкой морской воды методом электродиализа. Концентрат при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  и скорости потока 0.4 л/ч подавали на колонку в направлении снизу-вверх, фильтрат собирали в ёмкости 3.

Для проведения десорбции калия (через ту же колонку исходную морская вода при температуре 65 °С со скоростью 0,3 л/час. Для поддержания необходимой температуры на стадиях сорбции и десорбции использовался термостат. Периодически отбирали пробы выходящих из колонки растворов для проведения анализов.

Определение содержания ионов калия и натрия в растворах производили с использованием пламенного фотометра модели PFP7 фирмы JENWAY. Определение содержания ионов кальция и магния проводили комплексонометрическим титрованием в аммиачной и сильнощелочной средах с использованием в качестве индикаторов, соответственно, эриохрома черного и мурексида.

## Результаты и их обсуждение

В таблице 2 приведены составы исходной морской воды, и рабочего раствора - концентрата, полученного электродиализной переработкой.

Таблица 2. Составы исходной морской воды и рабочего раствора для сорбции калия на клиноптилолите

Компонент	Na <sup>+</sup> г/л	Mg <sup>2+</sup> г/л	Ca <sup>2+</sup> г/л	K <sup>+</sup> г/л	Cl <sup>-</sup> г/л	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> г/л
Исх. М. В.	6.8	0.75	0.24	0.23	10.7	1.47
Концентрат	15.25	0,97	0.40	0.88	34,8	2.8

Как видно из таблицы, компоненты морской воды концентрируются с различными коэффициентами. При увеличении суммарного солесодержания в 2.25 раза, содержание иона калия увеличивается в 3.8 раз..

Цель дальнейшей переработки данного концентрата состоит в разделении ионов калия и кальция, для чего удобно использование двухтемпературного сорбционного метода. На рис. 3 показаны выходные кривые сорбции концентрата на клиноптилолите при пониженной температуре. Как видно из этих кривых, ионы калия и кальция ведут себя противоположным образом: при сорбции калия наблюдается десорбция кальция. Ионы натрия практически не сорбируются, наблюдается также слабая десорбция ионов магния.

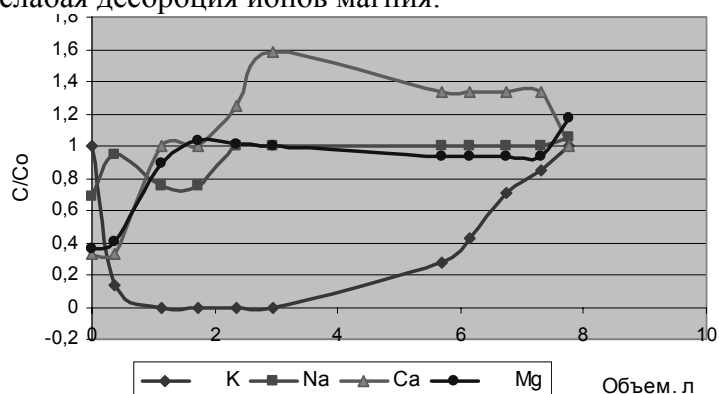


Рис. 3. Выходные кривые сорбции компонентов из электродиализного концентрата переработки морской воды на клиноптилолите

На рис. 4 представлена кривая накопления калия в зависимости от времени проведения сорбционного процесса. Максимальная концентрация калия в клиноптилолите, соответствующая выходу на равновесие между составами концентрата и ионообменника, равна 2.8% по массе, что почти в три раза превышает возможности накопления обменного калия на клиноптилолите из исходной морской воды.

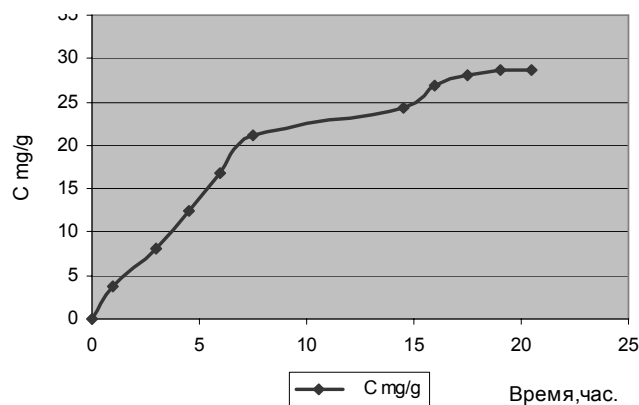


Рис. 4. Концентрация иона калия в фазе клиноптилолита в зависимости от времени сорбции из электродиализного концентрата

На рис. 5 представлены выходные кривые десорбции калия и сорбции кальция и магния при обработке обогащенного цеолита подогретой морской водой. Как видно, противоположный характер поведения иона калия и двухзарядных ионов сохраняется и в этом процессе.

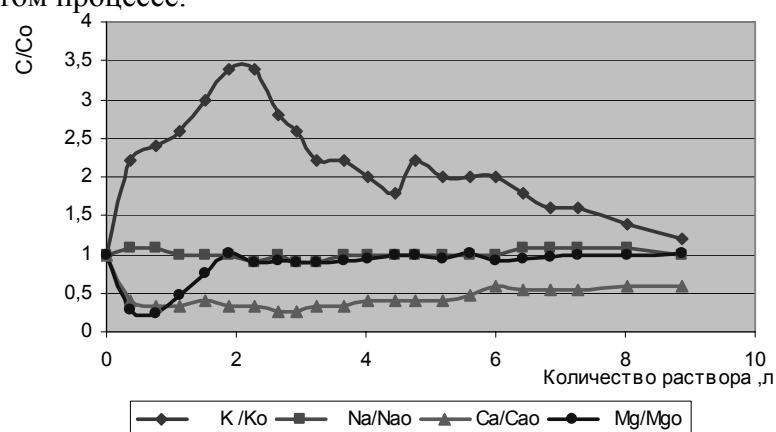


Рис. 5. Концентрации ионов металлов в выходящих из колонны растворах при обработке обогащенного клиноптилолита горячей морской водой

Концентрация иона натрия в выходящем растворе практически не изменяется в ходе ионообменного процесса. Для практических процессов разделения нецелесообразно доводить до равновесия процесс десорбции калия. Например, как видно из представленных данных, обработка обогащенного клиноптилолита 20 колонными объемами горячей морской воды приводит к получению раствора-концентрата с разделенными компонентами: при общей минерализация 17 г/л, соответствующей суммарному солесодержанию в морской воде, средняя концентрация иона калия - 0.6 г/л, а иона кальция - 0.1 г/л. Такой раствор по своему составу более чем в 3 раза обогащен по калию, по сравнению с растворами, получаемыми в аналогичном двухтемпературном ионообменном процессе переработки морской воды [7]. Дальнейшее концентрирование и разделение

компонентов с использованием полученного концентрата может быть проведено с использованием меньшего количества ступеней в двухтемпературном каскаде.

*Работа выполнена при поддержке Международного Научно-Технического Центра (МНТЦ), проект G-1302.*

### 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.Marinovsky and Y.Marcus. 1995. N.-Y., V.12. P.93-148.
2. Хамизов Р.Х., Мелихов С.А., Новикова В.А., Скочыра В.В. Патент РФ 2006495.1994.
3. Бериашвили Ц.А., Хамизов Р. Х., Сидамонидзе Ш. И. Патент Грузии U 802 06.01.2001г.
4. Бутенко Т.Ю, . Хамизов Р.Х., Броннов Л.В., Вебер М.Л. Сравнительное изучение ионообменных свойств природных цеолитов// Деп. ВИНТИ 7.02.89. N 811-B89, 1989.С.1-26.
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. Бериашвили Ц.А., Хеладзе Т.А., Такашвили 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. 875-880.
7. Окуджава Н.Г., Бериашвили Ц. А., Мамукашвили Н.Ш. Получение обогащенного калием природного цеолита двухтемпературным ионообменным методом с использованием морской воды// Сорбционные и хроматографические процессы. 2008, Т. ..Вып. , С.

---

**Гоциридзе Рауль Семенович** - д.х.н., директор, ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института мембранной технологии при Батумском государственном университете им. Шота Руставели, Батуми, тел. (8995 888222) 73634

**Испирян Анна Георгиевна** - научный сотрудник Научно-исследовательского института мембранной технологии при Батумском государственном университете им. Шота Руставели, Батуми, тел. (8995 888222) 74186

**Лория Любовь Ивановна** - научный сотрудник Научно-исследовательского института мембранной технологии при Батумском государственном университете им. Шота Руставели, Батуми, тел. (8995 888222) 50585

---

**Gotsiridze Raul S.** - Doctor of Chemical Sciences Batumi Shota Rustaveli State University as director of Scientific - Research Institute of Membrane Technology as well as leading scientific employee of the same institute, email: [membrana\\_batumi@mail.ru](mailto:membrana_batumi@mail.ru)

**Ispirian Anna G.** - Batumi Shota Rustaveli State University research associate of Scientific - Research Institute of Membrane Technology, e-mail: [aniai@bk.ru](mailto:aniai@bk.ru)

**Loria Luba I.** - Batumi Shota Rustaveli State University research associate of Scientific - Research Institute of Membrane Technology

**Мепаришвили Нуну Акакиевна** -- научный сотрудник, Научно-исследовательский института мембранной технологии при Батумском государственном университете им. Шота Руставели, Батуми, тел. (8995 888222) 50585

**Беруашвили Цира .Алексеевна** - д.б.н., ведущий научный сотрудник, Тбилисского Государственного Университета им. Ив. Джавахишвили, Батуми, тел. (8 995 32) 91 36 26

**Meperishvili Nunu A.** - Batumi Shota Rustaveli State University research associate of Scientific - Research Institute of Membrane Technology

**Beruashvili Tsira A.** - Doctor of Biological Sciences Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Faculty of Precise and Natural Sciences, Direction of Physical and Analytical Chemistry, e-mail: [apw@inbox.ru](mailto:apw@inbox.ru)