

Так, популярны сорбенты на основе природного минерального сырья, которые характеризуются сорбционной активностью по отношению к ионам металлов, содержащихся в соленой воде. Необходимо отметить, что по сравнению с синтетическими сорбентами, использование природных материалов более выгодно с экономической и экологической точек зрения. Для улучшения сорбционных характеристик исходных объектов используются различные методы их модификации [5].

Природные цеолиты и глины достаточно эффективные, дешевые и распространенные материалы, обладающие высокой сорбционной активностью по отношению к веществам различной природы [7,8].

Из литературы известно, что природные цеолиты достаточно эффективны в процессах опреснения соленой воды. Так, в работе [9] природный цеолит Индонезии был термически активирован и использован для опреснения морской воды, тем самым уменьшив содержание соли на 9,4%. Учеными из Канады [10,11] также был использован природный цеолит, подвергшийся термической активации с последующей обработкой хлоридом натрия и кислотой. Данный вид обработки оказался более эффективным, уменьшив содержание ионов Na^+ , K^+ и Cl^- на 90-96%. Также в данной работе отмечено, что перспективным направлением для исследований будет применение использованного цеолита как источник калия для растений.

В исследовании [12] для опреснения морской воды было использовано два вида природного цеолита, а также глинистый материал *layered-double hydroxide* (слоистый двойной гидроксид). Солеосодержание уменьшилось до 2,09% после обработки морской воды природным цеолитом, и до 0,70% - глиной. Обработанная вода была использована для орошения семян редиса, что привело к прорастанию семян. То есть, опресненная вода оказалась благоприятной для использования в агрокультуре.

Большой интерес представляет работа [13], в которой исследован процесс гиперfiltrации соленых грунтовых вод проницаемыми отложениями глины. Было установлено, что наибольший вклад в механизм опреснения грунтовых вод вносит ионный обмен. В процессе фильтрации ионы кальция и магния на поверхности глины замещаются ионами натрия из воды, тем самым снижая солеосодержание.

В качестве ионообменных материалов широко используются природные минералы как, например, цеолиты, обладающие адсорбционными свойствами по отношению к различным ионам металлов и органических соединений. Цеолиты участвуют в реакциях катионного обмена [6], т.е. способны замещать свои катионы на ионы, в частности, Na^+ и K^+ . Так, в работе [14] цеолиты, богатые кальцием были использованы для извлечения ионов Na^+ . Известно, что селективность ионов Na^+ и K^+ выше, чем Ca^{2+} и Mg^{2+} [15]. Поэтому использование цеолита, в качестве сорбционной матрицы в процессах опреснения, является целесообразным.

В связи с этим, в данной статье представлены результаты по разработке агентов-опреснителей на основе цеолита и шамотной глины, изучению их физико-химических характеристик, а также по оценке их сорбционной активности в процессах извлечения ионов Na^+ и K^+ .

Новизной данного исследования является применение цеолита и шамотной глины Казахстанского происхождения для получения агентов-опреснителей соленой воды. Природные цеолит и шамотная глина были модифицированы растворами NaCl и HNO_3 для улучшения их адсорбционных свойств. Были предложены новые сорбционные агенты для извлечения ионов Na^+ и K^+ из соленой воды.

2. Эксперимент

Объектами исследования являются сорбенты на основе природного цеолита месторождения Шанканай (Алматинская область), а также шамотной глины компании «Теплосвет Инжиниринг».

В ходе работы использованы следующие физико-химические методы анализа: атомно-абсорбционная спектроскопия (AA-6200 Shimadzu), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, FEI 400 Magellan), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDAX, FEI 400 Magellan), БЭТ (анализатор удельной поверхности и пористости Quantachrome Nova 4200e).

2.1 Определение катионообменной емкости сорбентов

Катионообменная емкость материалов определена согласно стандартной методике, описанной в [16,17]:

1 г сорбента смешивали с 100 мл 1 М раствора NH_4Cl . Суспензии перемешивались в течение 24 ч и центрифугировались. Далее были определены концентрации ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ в растворе при помощи атомно-абсорбционного спектрометра. КОЕ были рассчитаны как сумма концентраций высвобожденных катионов и выраженную в мэкв/100 г, используя следующее уравнение:

$$M_{\text{мэкв}/100\text{г}} = C / (\sum \times 10), \quad (1)$$

где $M_{\text{мэкв}/100\text{г}}$ – это концентрация высвобожденных катионов, мэкв/100 г;

C – это концентрация высвобожденных катионов, мг/л;

\sum – это эквивалентная масса высвобожденных катионов – атомная масса, умноженная на его фактор эквивалентности.

2.2 Получение сорбентов

В работе использованы 4 серии сорбентов на основе цеолита (Ц) и шамотной глины (ШГ):

1 серия: исходные минералы – Ц и ШГ;

2 серия: Ц и ШГ, обработанные NaCl ;

3 серия: Ц и ШГ, обработанные HNO_3 ;

4 серия: Ц и ШГ, последовательно обработанные NaCl и HNO_3 .

Сорбенты были получены следующим образом:

Для 1 серии сорбентов исходные Ц и ШГ промывались дистиллированной водой в соотношении 100 мл воды на 1 г минерала. После промытые минералы были высушены при температуре 100°C в течение 1 ч, далее на воздухе в течение 24 ч. Высушенные минералы измельчались до мелкодисперсного состояния, затем просеивались через сито для удаления механических примесей и крупных частей.

Для получения 2 и 3 серии сорбентов 15 г промытого Ц и ШГ обрабатывались 1 М раствором NaCl или HNO_3 в соотношении тв:ж 1:5. Суспензия перемешивалась на магнитной мешалке в течение 6 ч при частоте 200 об./мин. Суспензия отфильтровывалась, обработанный минерал промывался дистиллированной водой до полного удаления ионов Cl^- (при обработке NaCl; контроль проводился 0,1 М раствором AgNO_3) и до достижения постоянного уровня pH (при обработке HNO_3). Промытый обработанный минерал высушивался при температуре 100°C в течение 4 ч, затем на воздухе в течение 12 ч.

4 серия сорбентов получалась путем дальнейшей обработки сорбентов 2 серии 1 М раствором HNO_3 (по методике получения 3 серии сорбентов).

2.3 Адсорбция ионов Na^+ и K^+

Определение адсорбционных характеристик исследуемых материалов проводили по отношению к ионам Na^+ и K^+ с использованием модельных растворов в статическом режиме при комнатной температуре:

- раствор NaCl, концентрация ионов натрия 50 мг/л;
- раствор KCl, концентрация ионов калия 50 мг/л.

Для проведения адсорбции ионов Na^+ и K^+ отбирали навеску сорбентов массой 0,5 г и помещали их в химические пробирки объемом 50 мл. В пробирки с сорбентами заливали по 30 мл модельного раствора. Содержимое пробирок тщательно перемешивалось в течение 6-12 ч при 200 об./мин. Затем растворы отделялись от сорбентов в центрифуге при 3000 об./мин. Образцы анализировали на содержание ионов металлов на атомно-абсорбционном спектрометре. Для получения воспроизводимых результатов все эксперименты по проведению адсорбции ионов Na^+ и K^+ проводились три раза.

Величину степени извлечения металла рассчитывали по уравнению:

$$E = \frac{c_0 - c_e}{c_0} * 100\%, \quad (2)$$

где c_0 и c_e – начальная и равновесная концентрации сорбата соответственно, мг/л.

Величину адсорбции для всех сорбентов рассчитывали по уравнению:

$$A = \frac{c_0 - c_e}{m} * V, \quad (3)$$

где c_0 и c_e – начальная и равновесная концентрация сорбата соответственно, мг/л;

V – объем раствора сорбата, л;

m – масса сорбента, г.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Физико-химические характеристики сорбентов

На основе анализа экспериментальных данных установлено, что цеолит (Ц) Шанканайского месторождения относится к минералу клиноптиллолитового типа. Клиноптиллолит является наиболее распространенным типом природных цеолитов и относится к цеолитам типа гейландита [18].

Для гейландитов характерна трехмерная алюмосиликатная кристаллическая решетка, состоящая в основном из слоев структурных единиц 4-4-1-1: двух 4-членных колец тетраэдров, соединенных двумя дополнительными тетраэдрами. Звенья 4-4-1-1 образуют слои (010), каналы из 10-12-членных колец.

Шамотная глина – белая термообработанная каолиновая глина со свойствами камня, устойчивая к агрессивным средам, содержащая высокодисперсные гидроалюмосиликаты. Глина не требует дополнительной очистки после вторичного использования. Она может быть использована в промышленности в больших количествах.

В состав ШГ входят такие элементы, как оксиды кремния, алюминия, кальцита, оксиды магния, оксиды активных металлов, соединения железа и другие. В стандарте, добываемом в карьерах, огнеупор ШГ содержит более 5% воды. Огнеупор ШГ можно эксплуатировать не выше диапазона температур от 1520 до 1820°C , этот показатель зависит от состава огнеупорной глины. Средний размер гранул ШГ составляет от 1,5 до 2,5 мм.

На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения объектов исследования.

Морфология природного Ц (рисунок 1А) характеризуется плотными агломератами различной формы с некоторым пространством между ними (порами). Распределение частиц по размерам охватывает широкий диапазон от 0,1 до 100 мкм со средним размером $(1,223 \pm 0,788)$ мкм². Частицы исходной ШГ (рисунок 1Б) имеют чешуйчатую форму различных размеров. Средний размер частиц исходной глины составляет $(1,29 \pm 1,61)$ мкм².

Результаты элементного анализа, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии (EDAX), представлены в таблице 1.

Исходный Ц содержит в основном Si, O и Al, а также небольшое количество таких металлов, как Na, Mg, K, Ca и Fe. Примечательно, что после обработки Ц 1 М раствором NaCl содержание натрия увеличивается с 0,45 до 1,97%, а содержание остальных металлов уменьшается: Mg с 1,49 до 0,35%, K с 0,60 до 0,45%, Fe с 2,70 до 0,45%, 0,69%. Вероятно, это связано с замещением ионов указанных металлов ионами натрия.