



Рисунок 1 – СЭМ-изображения образцов

Исходная ШГ содержит в основном Si, O и Al, а также небольшие количества металлов, таких как Na, Mg, K, Ca и Fe. Примечательно, что после обработки ШГ 1 М раствором NaCl содержание Na также увеличивается с 0,44 до 0,62%, содержание Mg практически не меняется с 0,50 до 0,52%, содержание K увеличивается с 0,86 до 0,92%. Скорее всего, это связано с замещением ионов металлов ионами натрия.

Таким образом, поскольку все металлы в структуре Ц и ШГ являются потенциальными центрами катионного обмена, их содержание изменяется после их обработки раствором NaCl.

Представляет интерес соотношение Si/Al, определяющее сорбционные свойства Ц и ШГ. Целью кислотной обработки является увеличение отношения Si/Al, которое для природных цеолитов варьируется от 2 до 10. Высококремнистые цеолиты имеют большую удельную поверхность и объем пор [19].

При низких значениях данного соотношения поверхность цеолитов и глин является гидрофильной, в то время как высокие значения приводят к ее гидрофобности [20]. Значения соотношения Si/Al для исследуемых объектов являются достаточно низкими, что свидетельствует о гидрофильности поверхности сорбентов и благоприятно для адсорбции неорганических ионов. После обработки Ц кислотой значение Si/Al практически не изменилось, а после обработки хлоридом натрия уменьшилось с 4,43 до 2,93. Это может говорить о повышении гидрофильности поверхности и увеличении сорбционной активности по отношению к неорганическим ионам. В случае ШГ наблюдается обратный эффект – увеличение соотношения после обработки солью от 1,19 до 1,45 и уменьшение до 0,88 после обработки кислотой. Вероятно, в случае ШГ более эффективной формой в процессах опреснения будет ШГ-Н.

Таблица 1 – Результаты элементного анализа сорбентов, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии

Образец	C, вес.%	O, вес.%	Al, вес.%	Si, вес.%	Na, вес.%	K, вес.%	Mg, вес.%	Ca, вес.%	Fe, вес.%	Si/Al
Ц	13,92 ±2,47	52,07 ±1,15	4,85 ±1,02	21,48 ±2,56	0,45 ±0,19	0,60 ±0,06	1,49 ±0,30	2,84 ±0,88	2,30 ±0,38	4,43 ±2,51
Ц-Na	12,34 ±4,75	47,07 ±2,65	8,64 ±1,43	25,34 ±1,5	1,97 ±0,07	0,45 ±0,91	0,35 ±0,71	3,11 ±0,49	0,69 ±0,07	2,93 ±1,01
Ц-Н	28,10 ±9,14	44,02 ±4,72	3,56 ±0,73	15,99 ±1,68	1,05 ±0,53	0,92 ±0,42	1,86 ±1,48	1,80 ±0,38	2,70 ±0,89	4,49 ±2,30
ШГ	6,71 ±1,98	43,22 ±1,27	22,40 ±1,72	26,62 ±2,37	0,44 ±0,09	0,86 ±0,21	0,50 ±0,24	-	-	1,19 ±1,28
ШГ-Na	24,70 ±3,45	38,18 ±1,83	11,78 ±1,01	17,11 ±1,25	0,62 ±0,11	0,92 ±0,76	0,52 ±0,38	-	-	1,45 ±2,03
ШГ-Н	20,47 ±4,01	30,03 ±2,15	19,30 ±0,86	16,97 ±1,13	0,33 ±0,28	1,61 ±0,84	0,54 ±0,66	-	-	0,88 ±1,34

Одной из важнейших характеристик для описания сорбентов является удельная поверхность и размер пор, которые можно получить методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Результаты оценки адсорбционной активности исследуемых материалов, полученные методом БЭТ, представлены в таблице 2.

Сравнительный анализ данных таблицы 2 указывает на то, что исходный цеолит имеет довольно низкую удельную площадь поверхности, равную 4,5 м²/г. Модификация хлоридом натрия приводит к повышению удельной площади поверхности до 6,2 м²/г. Наибольший эффект соответствует кислотной обработке цеолита, в результате которой данная характеристика увеличивается до 39,3 м²/г.

Таблица 2 – Результаты БЭТ

Образцы	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Общий объем пор, *10 ³ см ³ /г
Ц	4,50 ± 0,09	2,00 ± 0,04
Ц-Na	6,20 ± 0,13	2,00 ± 0,04
Ц-Н	39,30 ± 0,94	5,00 ± 0,09
ШГ	8,40 ± 0,22	2,90 ± 0,03
ШГ-Na	10,90 ± 0,23	3,90 ± 0,04
ШГ-Н	15,30 ± 0,38	4,00 ± 0,06

Удельная поверхность ШГ составляет 8,4 м²/г. Обработка солью приводит к увеличению данной величины до 10,9 м²/г, сопровождающееся повышением объема пор с 0,029 до 0,039 см³/г. Объем пор после кислотной обработки ШГ практически такой же, как и после обработки солью. Удельная поверхность ШГ после кислотной обработки характеризуется заметным ее увеличением с 8,4 до 15,3 м²/г. Таким образом, ШГ, обработанная кислотой, будет более эффективна в сорбционных процессах, которые характеризуются физическим взаимодействием реагентов.

Катионообменная емкость (КОЕ) является важной характеристикой для количественной оценки способности минералов вступать в реакции ионного обмена. В таблице 3 представлены значения КОЕ для исследуемых

материалов, КОЕ природных цеолитов и глин колеблется от 200 до 400 мэкв/100 г [21]. Как видно из данных таблицы 3, КОЕ необработанного Ц довольно высока, в частности, для ионов кальция, поэтому можно сделать вывод, что Ц содержит больше кальция, чем других обменных катионов. Обработка Ц хлоридом натрия (NaCl) позволило увеличить КОЕ исходного минерала с 616,0 до 624,4 мэкв/100 г. Кислотная обработка приводит к значительному снижению КОЕ цеолита до 129,2 мэкв/100 г за счет выщелачивания ионообменных элементов.

Следует отметить, что общее значение КОЕ для Ц после обработки натрием повысилось незначительно. Однако следует обратить внимание на КОЕ по отдельным ионам: КОЕ (Na⁺) повысилась от 116,8 до 230,1, в то время как КОЕ по Ca²⁺ и Mg²⁺ уменьшились от 441,2 до 348,4 и от 42,3 до 29,3, соответственно. В то же время КОЕ по K⁺ практически не изменилась. Отсюда можно сделать вывод, что в результате обработки солью происходит увеличение содержания ионов натрия в цеолите за счет ионообменных процессов преимущественно с ионами кальция и магния. Насыщение поверхности цеолитов и глин ионами натрия приводит к образованию «гомоионной» формы алюмосиликата и улучшает ионообменные свойства материала, так как ионы натрия легче вступают в реакции ионного обмена [22,23].

КОЕ исходной шамотной глины составляла 291,3 мэкв/100 г, что является средним значением для глинистых материалов. В результате обработки хлоридом натрия значение КОЕ глины повысилось до 353,9 мэкв/100 г. При кислотной обработке вследствие выщелачивания обменных катионов КОЕ исходного материала уменьшилось до 129,3 мэкв/100 г. В случае ШГ-Na также заметно увеличение КОЕ по ионам натрия и значительное уменьшение по ионам кальция и магния, что также свидетельствует о насыщении поверхности глины ионами натрия за счет ионного обмена преимущественно с кальцием и магнием.

Таким образом, получены материалы на основе цеолита и шамотной глины, обработанные хлоридом натрия и азотной кислотой, изучены физико-химические характеристики, которые позволяют их использовать в сорбционных процессах.

Таблица 3 – Катионообменная емкость исследуемых объектов

Образец	КОЕ, мэкв/100 г				Суммарное значение
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
Ц	116,80±3,45	15,70±1,61	441,20±10,53	42,30±1,12	616,00±16,71
Ц-Na	230,10±5,98	16,70±2,03	348,40±8,08	29,20±0,57	624,40±16,66
Ц-Н	86,60±2,01	10,30±0,67	28,20±0,97	4,20±0,04	129,20±3,69
ШГ	166,90±5,78	11,30±2,16	5,70±0,81	50,20±1,89	291,30±10,64
ШГ-Na	239,80±6,34	8,70±0,74	1,90±0,03	35,60±1,53	353,90±8,64
ШГ-Н	95,80±2,47	7,50±0,38	0,30±0,01	0,70±0,02	129,30±2,88