

### МОДИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ NaCl С ЦЕЛЬЮ ПРИДАНИЯ ИМ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ

Е. А. Осипова<sup>1</sup>, Ф. Е. Сапрыкин<sup>2</sup>, Д. В. Мартемьянов<sup>2</sup>

Научный руководитель старший научный сотрудник С. П. Журавков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Лицей при Национальном исследовательском Томском политехническом университете, г. Томск, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время актуальной становится задача подготовки и очистки используемых водных сред воды [1, 3]. Повышенное содержание солей жёсткости в воде является существенной проблемой для крупных водоснабжающих предприятий, частных домов и при использовании малых водоочистных устройств. [2, 4].

Жёсткость воды в основном ассоциируют с катионами кальция ( $Ca^{2+}$ ) и магния ( $Mg^{2+}$ ). Но фактически, все двухвалентные катионы в разных соотношениях имеют влияние на жесткость в воде. Они вступают в реакции с анионами, образуя соединения солей жесткости которые могут выпасть в осадок. Одновалентные катионы (например, натрий  $Na^+$ ) в осадок не выпадают.

В таблице 1 представлены катионы металлов которые вызывают жесткость в водной среде и анионы с которыми они ассоциируются.

Таблица 1

#### Соли жёсткости

Катионы	Анионы
Кальций ( $Ca^{2+}$ )	Сульфат ( $SO_4^{2-}$ )
Магний ( $Mg^{2+}$ )	Хлорид ( $Cl^-$ )
Марганец ( $Mn^{2+}$ )	Нитрат ( $NO_3^-$ )
Стронций ( $Sr^{2+}$ )	Силикат ( $SiO_3^{2-}$ )
Железо ( $Fe^{2+}$ )	Гидрокарбонат ( $HCO_3^-$ )

Фактически железо, стронций и марганец оказывают на жесткость очень незначительное действие, что их, как правило, не учитывают. Трехвалентное железо ( $Fe^{3+}$ ) и алюминий ( $Al^{3+}$ ) оказывают влияние на жесткость, но при тех уровнях pH, которые имеются в природных водах, их растворимость и, действие на жесткость незначительны. Помимо этого, не берётся в расчёт и малое влияние бария ( $Ba^{2+}$ ).

Существуют различные методы устранения солей жёсткости из воды, такие как: электромагнитный метод устранения временной жесткости; магнитный метод устранения постоянной жесткости; ультразвуковой метод; ионообменный метод; безреагентные методы; химический метод. Среди представленных методов устранения солей жёсткости из воды, ионный обмен занимает особое место.

В результате умягчения путем ионного обмена идёт замена солей ионов магния ( $Mg^{2+}$ ) и кальция ( $Ca^{2+}$ ) на натрий ( $Na^+$ ) по схеме ( $MgCl_2 + R - Na \Leftrightarrow RMg + NaCl$ ). В конечном итоге, вместо магния ( $Mg^{2+}$ ) и кальция ( $Ca^{2+}$ ) поступает соответствующее количество натрия ( $Na^+$ ). Процесс ионного обмена проводится при взаимодействии воды и ионообменной смолы (представляющей собой сильнокислотный катионит в Na-форме) и при снижении свойств, периодически регенерируемый раствором поваренной соли (NaCl).

Для извлечения солей жёсткости из воды посредством ионного обмена, как правило, используют ионообменные смолы. Но ионообменные смолы представляют собой синтетический материал, который имеет высокую себестоимость.

Целью данной работы является рассмотрение возможности использования природного цеолита Холинского месторождения, для модификации их пористой структуры NaCl, с целью дальнейшего извлечения солей жёсткости из воды. Данная работа необходима для того, чтобы получить ионообменные материалы более простые в изготовлении и с меньшей себестоимостью.

Исследования проводили на 3 образцах природных цеолитов Холинского месторождения, с размером фракции 1,5–2,5 мм. Представленные образцы природного цеолита были модифицированы NaCl для придания им дополнительных ионообменных свойств. Процесс модификации исследуемых носителей проводился при следующих условиях. Образец № 1 (Холинский фр. 1,5–2,5 (NaCl 1/1)): 10 г NaCl помещали в стеклянный стакан объёмом 2000 см<sup>3</sup>, добавляли 1000 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и перемешивали до полного растворения реагента. Затем в данный раствор помещали 10 г исследуемого носителя и отстаивали 1 сутки, при периодическом перемешивании. После суток отстаивания, раствор сливали, а носитель сушили в сушильном шкафу при 110 °С (носитель и модификатор брались в соотношении 1/1). У образцов № 2 (Холинский фр. 1,5–2,5 (NaCl 1/0,5)) и № 3 (Холинский фр. 1,5–2,5 (NaCl 1/0,2)) методика получения такая же самая, но количество модификатора бралось меньше: образец № 1 – 1/0,5; образец № 2 – 1/0,2 соответственно.

Для оценки структурных характеристик исследуемых исходных и модифицированных NaCl образцов цеолитов использовали метод тепловой десорбции азота. По данным измерения оценивали площадь удельной поверхности и значения удельного объема пор образцов с использованием анализатора «СОРБОМЕТР М».

Процесс ионного обмена проводился в статическом режиме, с использованием магнитной мешалки, при скорости вращения до 200 об/мин. Для проведения эксперимента брали навеску исследуемого материала массой 1 г, помещали её в стеклянный стакан объёмом 100 см<sup>3</sup> и заливали 100 см<sup>3</sup> водопроводной воды с начальной концентрацией 6,86 мг – экв / дм<sup>3</sup>. Процесс ионного обмена для каждого исследуемого образца проводили при разном времени контакта – 1, 5, 15, 30, 60 и 150 минут. После проведения процесса перемешивания, раствор отфильтровывали от материала на бумажном фильтре «синяя лента». Исходные и конечные концентрации солей жёсткости определяли методом титрования.

В табл. 2 приведены данные по удельной поверхности и удельному объёму пор не модифицированных и модифицированных образцов цеолитов.

Таблица 2

Значения удельной поверхности и удельного объёма пор образцов цеолитов

Образец, мм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> / г	Удельный объём пор, см <sup>3</sup> / г
Холинский фр. 1,5–2,5	31,2	0,013
Холинский фр. 1,5–2,5 (NaCl 1/1)	20,4	0,008
Холинский фр. 1,5–2,5 (NaCl 1/0,5)	25,8	0,009
Холинский фр. 1,5–2,5 (NaCl 1/0,2)	29,4	0,01

Как видно из табл. 2, самая большая удельная поверхность и удельный объём пор наблюдается у исходного (не модифицированного) цеолита Холинского месторождения. По мере увеличения модификатора в цеолите, наблюдается снижение значений удельной поверхности и удельного объёма пор. Это можно объяснить тем, что ионы Na<sup>+</sup> заполняют объём пор и закрывают поверхность у цеолита. Чем больше ионов Na<sup>+</sup>, тем ниже значения удельной поверхности и удельного объёма пор.

На рисунке показана степень извлечения солей жёсткости, модифицированными цеолитами, от времени контакта с водой.

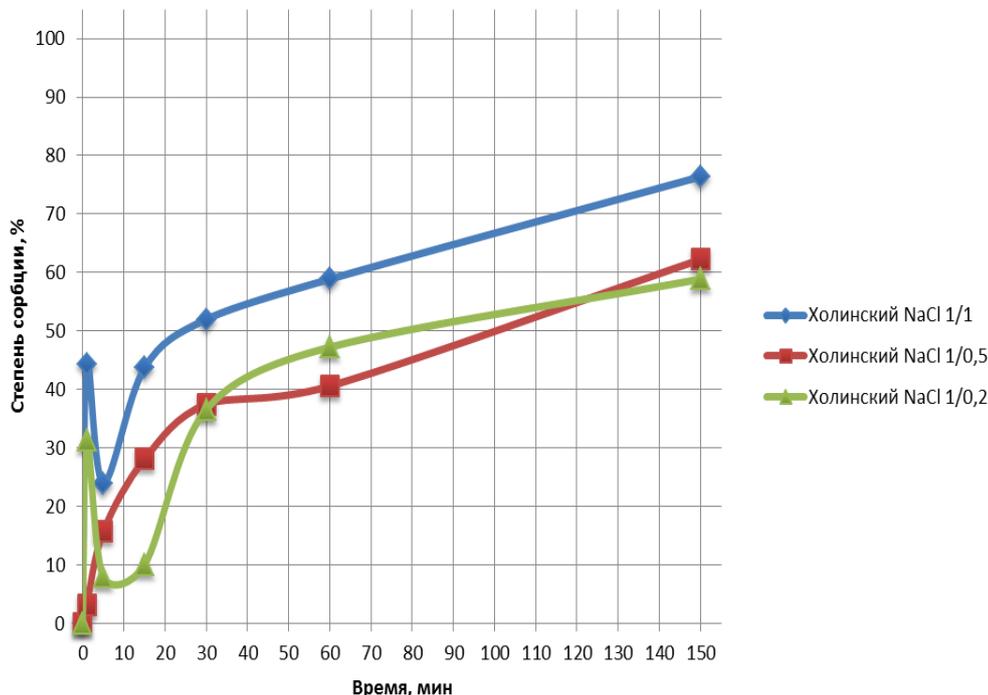


Рис. Извлечение солей жёсткости из водопроводной воды

На рисунке видно, что наилучшие ионообменные свойства показывает образец № 1 (Холинский фр. 1,5–2,5 (NaCl 1/1)). Образцы № 2 и № 3 показывают несколько меньшие ионообменные свойства.

По результатам проведённой работы удалось осуществить модификацию природных цеолитов Холинского месторождения NaCl, в различных соотношениях носителя и модифицирующего агента. При исследовании полученных образцов определили их удельную поверхность и удельный объём пор. Проведены

испытания модифицированных образцов цеолитов по извлечению солей жёсткости из воды, где получены положительные результаты. В рамках данных исследований удалось сделать вывод о возможности использования цеолитов модифицированных NaCl, для очистки водных сред от солей жёсткости.

#### Литература

1. Водоподготовка / Под ред. Б.Н. Фрог, А.П. Левченко. – М.: МГУ, 1996. – 680 с.
2. Очистка природных вод / Под ред. В.А. Клячкова, И.Э. Апельцина. – М.: Стройиздат, 1971. – 579 с.
3. Экологические основы природопользования / Под ред. Т.П. Трушина. – Ростов н/Д.: «Феникс», 2001. – 384 с.
4. Экология: учебник / Под ред. Г.В. Тягунова, Ю.Г. Ярошенко. – М.: Интернет Инжиниринг, 2000. – 300 с.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА УГЛЕВОДНЫЙ КОМПЛЕКС ТОРФА К.И. Пичгуина, А.С. Каплунова

Научный руководитель доцент С.Г. Маслов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

На территории России сосредоточена значительная часть мировых ресурсов торфа. При этом большая доля торфяных запасов приходится на Западно – Сибирскую равнину. Томская область по запасам торфа занимает 2-е место в РФ после Тюменской. Оценка торфяных ресурсов показала, что на территории области имеется сырье для производства всех видов торфяной продукции. Сахаренный торф и кормовые дрожжи, необходимые для белкового питания крупного рогатого скота, могут быть получены из малоразложившихся торфов. Ранее было показано, что механоактивация способствует увеличению выхода простых сахаров [3, 4].

Как известно, при механоактивации происходит разрыв межмолекулярных связей и образование свободных радикалов [1, 2]. Они, в течение определенного промежутка времени вступают в реакции синтеза, и происходит уменьшение количества простых сахаров.

Целью работы является проверка предположения о возможности увеличения выхода простых сахаров в продуктах гидролиза торфа после механохимической активации для сохранения разорванных глюкозидных связей путем добавки воды.

Полученные данные представлены в табл. 1 и 2.

**Таблица 1**

#### *Изменение углеводного комплекса торфа при механоактивации*

Объект исследования	Содержание компонентов, % к органической массе			
	ВРВ, %	ЛГВ, %	Ц, %	∑ гидролизата
Исходный торф	8,9	43,3	13,2	65,4
Механоактивированный торф	12,7	47,3	11,3	71,3
МА гранулированный торф	16,1	43,4	12,6	72,1
МА торф залитый водой	30,6	59,7	4,7	95,0

Примечание: ВРВ – водорастворимые вещества; ЛГВ – легкогидролизуемые вещества; Ц – целлюлоза

**Таблица 2**

#### *Изменение количества редуцирующих веществ механоактивированного торфа, залитого водой*

Объект исследования	ВРВ, % ОМ	ЛГВ, % ОМ	Ц, % ОМ	Суммарный выход, % ОМ
РВ исходный торф	11,2	22,1	45,0	78,3
РВ механоактивированный торф, залитый водой	26,2	18,6	39,5	84,3

Примечание: ОМ – органическая масса

Из приведенной табл. 1 видно, что выход водорастворимых веществ (ВРВ) значительно увеличивается с 8,9 % до 30,6 %, а выход легкогидролизуемых веществ (ЛГВ) с 43,3 % до 59,7 %. Выход целлюлозы (Ц) уменьшается с 13,2 до 4,7 %, что говорит об эффективности мероприятия по разделению механоактивированных компонентов водной средой. Поэтому при промышленном осуществлении механоактивированных малоразложившихся торфов следует проводить обработку полученной массы водой.

Рассмотрим результаты по изменению количества редуцирующих веществ, которые представлены в табл. 2. В гидролизе торфа содержится значительное количество редуцирующих веществ, т.е. веществ обладающих восстанавливающей способностью. Выход редуцирующих веществ зависит от проведения гидролиза. В данном случае в исходном торфе количество РВ в водорастворимой части составляет 11,2 %, а в механоактивированном 26,2 %. Количество редуцирующих веществ в ЛГВ уменьшается от 22,1 % до 18,6 %, в целлюлозе уменьшается от 45,0 % до 39,5 %.

На основе проведенного исследования можно сделать вывод о том, что эффективность бескислотного гидролиза торфа механоактивацией можно увеличить путем добавки воды в момент окончания механической обработки.