

Химийн инженерчлэл

## Цеолит агуулсан композит материал гарган авах тохиромжтой технологийн нөхцөл

Г. Тамираа<sup>1</sup>, А. Дэлгэржаргал<sup>1,\*</sup>, Б. Номин-Эрдэнэ<sup>2</sup>, Б. Очирхуяг<sup>1</sup>

<sup>1</sup> МУИС, ХШУИС, Хими, биологийн инженерчлэлийн тэнхим

<sup>2</sup> МУИС, БУС, Химийн тэнхим

Хүлээн авсан 2023.05.02; Хянагдсан 2023.05.23; Зөвшөөрөгдсөн 2023.05.25

\*Холбоо баригч зохиогч: delgerjargal@seas.num.edu.mn

### Хураангуй

Энэхүү судалгааны ажлаар байгалийн цеолит болон гулурунатын полимер ашиглан усан орчноос хүнд металлыг шингээх чадвартай композит материал гарган авах тохиромжтой нөхцөлийг тогтоолоо. Цеолит нь сүвэрхэг бүтэцтэй, хөнгөнцагаан суурь болон катион, усны молекулуудыг агуулсан эрдэс бөгөөд шингээгч материалд өргөн хэрэглэгддэг нэгдэл юм. Batch шингээлтийн процессын үед нунтаг цеолит нь шингээлтийг сайтар явуулах боловч, тасралтгүй column шингээлтийн үед нунтаг материал нь усыг нэвтрүүлэх чадваргүй байдаг. Иймээс мөхлөг хэлбэрийн (packed bed) баганан шингээлтэд тохирох жижиг үрэл хэлбэрийн композит материалыг гарган авах, улмаар усан орчинд удаан хугацаанд байхад ч тэлэлт өгөхгүй байх материалыг гарган авах нь бидний судалгааны ажлын гол зорилго болсон билээ. Тасралтгүй урсгалтай аргаар явагдах баганан процессын үед композит материалаар тэлэлтгүй ус нэвтрүүлэх хурд нь тогтмол байх нь шингээлтийн баганын чухал үзүүлэлт болно. Иймээс мөхлөг хэлбэрийн үрлэн шингээгч материалыг гарган авахдаа усан орчинд тэлэлт өгөхгүй байх тохиромжтой нөхцөлийг тогтоон, амжилттай гарган авлаа. Цеолит агуулсан композит материалыг гарган авахад Na-альгинатын полимерын концентрацийг 1-2% байхад тохиромжтой болох нь харагдлаа. Түүнчлэн  $CaCl_2$  - ийн уусмалтай харьцуулахад  $BaCl_2$ -ийн уусмалаар бэлтгэсэн композит үрэл нь тэлэлтийн харьцаа багатай байгаа нь уусмал дотор хангалттай хэмжээний Ba атом байхад тогтвортой композит үрэл үүсэж болохыг харуулж байна.  $BaCl_2$  - ийн 10% - ийн үед гарган авсан материал нь тэлэлтийн харьцаа 1 орчим байлаа.

**Түлхүүр үг:** цеолит, хүнд металлын шингээлт, композит материал

## 1 Удиртгал

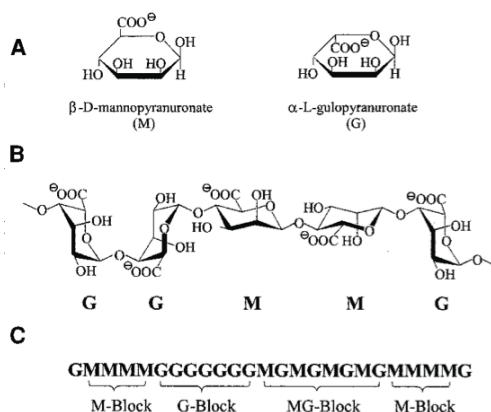
Ахуйн болон үйлдвэрлэлээс гарсан төрөл бүрийн хог хаягдал, түүний дотор үйлдвэрлэлийн явцад бий болсон химийн нэгдлүүд нь байгаль орчинд сөргөөр нөлөөлөхийг хүрээлэн буй орчны бохирдол гэдэг. Бохирдуулагчийг химийн, физикийн, биологийн гэж хуваадаг бөгөөд химийн гаралтай бохирдуулагчийг органик, органик бус гэж ангилна. Байгалийн болон синтетик байдлаар хуримтлагдсан хүнд металлын ионууд нь хүрээлэн буй орчин, амьд организмын өсөлт хөгжилд маш хортой нөлөө үзүүлдэг. Мөн түүнчлэн аж үйлдвэрээс гарсан хаягдал бохир ус нь органик бус бохирдуулагчийн эх үүсвэр болдог. Эдгээр бохир усанд агуулагддаг гол бохирдуулагчид нь хар тугалга, кадмий, мөнгөн ус, зэс, цайр, никель, хром зэрэг хүнд металлууд байдаг ба эдгээр нь бага концентрацитай байсан ч хортой нөлөөтэй, биологийн задралд ордоггүй урт хугацаанд хөрсөнд хадгалагдсаар байдаг. Ундны усны эрүүл ахуйн шаардлага, эрүүл ахуйн аюулгүйн үнэлгээ стандартад хар тугалганы бохирдлын дээд хэмжээ 0.05мг/л байна гэж тусгажээ [1]. Хар ту-

галга нь амьд организмд хуримтлагдаж тархи, элэг, бөөр, мэдрэлийн системд ноцтой гэмтэл учруулдаг хүнд металлын нэг юм. Зарим аккумуляторын үйлдвэрийн судалгаагаар бохир усанд хар тугалга нь 5 - 15мг/г байдаг ба судалгааны бусад мэдээллээс харахад зарим нэг үйлдвэрийн хаягдал усан дахь хар тугалганы агууламж 2.2мг/л ба 141.6мг/л [2–4] байна. Өнөө үед хаягдал уснаас хар тугалганы ионыг зайлуулахын тулд ион солилцох, тунадасжуулах, мембран шүүлтүүр, флокуляци, урвуу осмос зэрэг аргуудыг ашиглаж байна. Эдгээр аргууд нь 10 мг/л-ээс бага металлын агууламжтай бохир усны хувьд үр дүн сайтай боловч 10 - 100мг/л металлын агууламжтай бохир усны хувьд өртөг өндөр болдог учраас үр ашиггүй байдаг юм [5]. Энэ тохиолдолд хар тугалганы  $2^+$  валенттай ионыг усан орчноос хатуу фазын шингээгч материалд шингээн зайлуулах адсорбцийн процесс нь илүү үр дүнтэй, хялбар, бөгөөд хямд байдаг [6]. Бидний өмнөх судалгааны ажлуудаар усан орчноос адсорбцийн процессоор хар тугалганы бохирдлыг шингээн авах судалгааг гүйцэтгэсэн бөгөөд байгалийн цеолит нь маш сайн шингээгч болох нь тогтоогдсон [7–9]. Улмаар байгалийн

цеолит болон альгинат агуулсан композит материалаар batch хэлбэрийн шингээлтийн процесс явуулах үед уг материал нь усанд удах тусам тэлэлт өгч баганан буюу column шингээлтийн үед тохиромжгүй болох нь харагдсан [10]. Иймээс энэхүү судалгааны ажлаар усан орчноос хүнд металлыг шингээн авах чадвартай цеолит болон натрийн альгинат полимер материалуудыг агуулсан композит материалыг усан орчинд тэлэлт өгөхгүй байх синтезийн нөхцөлийг тогтоолоо.

## 2 Материал ба Арга зүй

Байгалийн цеолит нь уулын чулуулаг, далайн тунамал хэлбэрээр байдаг микро сүвэрхэг бүтэц бүхий алюмосиликатын эрдэс бөгөөд дулаан болон хүчиллэг орчинд тэсвэртэй юм [7]. Натрийн альгинат  $C_6H_9NaO_7$  нь усанд амархан уусдаг, зууралдлага ихтэй уусмал үүсгэдэг полимер бодис юм. Натрийн альгинатын уусмалыг хоёр валенттай катион агуулсан уусмалд хийхэд агшин зуурын хугацаанд харилцан үйлчлэлд орж өндөгний хайрцган хэлбэрийн гидрогель үүсгэдэг ба энэ үед үүссэн альгины хүчил буюу алгин нь ихэвчлэн бор замгийн эсийн хананд агуулагддаг полисахарид бүтэцтэй байна. Альгины хүчил нь  $\beta$ -маннуронат (M) болон  $\alpha$ -гулуронатаас (G) тогтсон шулуун кополимер юм. Мономер нь гомоген G-блок юмуу M-блок эсвэл гетероген MG блок ээлжилсэн байдалтай байдаг. Натрийн альгинатын полимерийг Sigma Aldrich (95%-ийн цэвэршилтэй) нийлүүлэгчээс худалдан авч туршилтад хэрэглэсэн. Байгалийн цеолитыг 2 үе шатаар



Зураг 1: Альгинатын M блок, G блок, MG блок

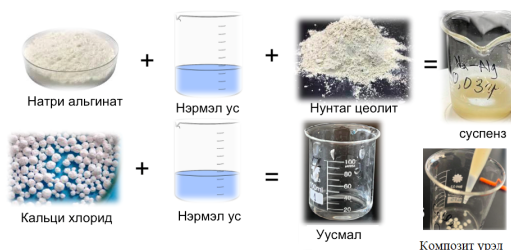
боловсруулсан. Үүнд:

1. Цеолитыг 3 мм циркон бөмбөлөгтэй, 200 эрг/мин эргэлтийн хурдтай бөмбөлөгөт тээрмээр 0.074мм болтол нунтагласан.
2. Нунтаглаж тээрэмдсэн цеолитоо нэрмэл усаар 2 - 3 удаа угааж механик бохирдлоос нь цэвэрлэсэн.



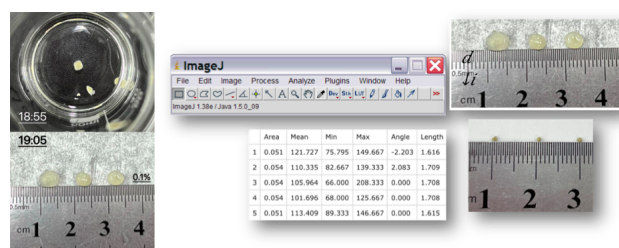
Зураг 2: Байгалийн цеолитыг бөмбөлөгт тээрмээр нунтаглаж угаасны дараа

Нунтаг цеолит болон Na - альгинатыг ашиглан суспенз бэлтгэн  $CaCl_2$  эсвэл  $BaCl_2$  - ийн уусмал руу дусаан композит материалыг гарган авч, цеолитын концентрацийг 0.1 - 1%, Na-альгинатын концентрацийг 0.1 - 1% байхаар өөрчлөн композит материалыг гарган авах оновчтой нөхцөлийг тогтоох туршилтуудыг явуулсан. Композит материалын тэлэлтийн харьцаа болон тогтворжуулалтын хугацааны нөлөөг хэмжиж судлахдаа  $CaCl_2$  эсвэл  $BaCl_2$  - ийн усан уусмалын концентрацийг 0.1 - 10% байхаар өөрчилж авсан.



Зураг 3: Композит материал гарган авах

Гарган авсан композит үрлийг усанд тодорхой хугацаанд байлган тэлэлтийн шугаман хэмжээг хэмжин авч Image J программаар статистик боловсруулалтыг хийж гүйцэтгэсэн.

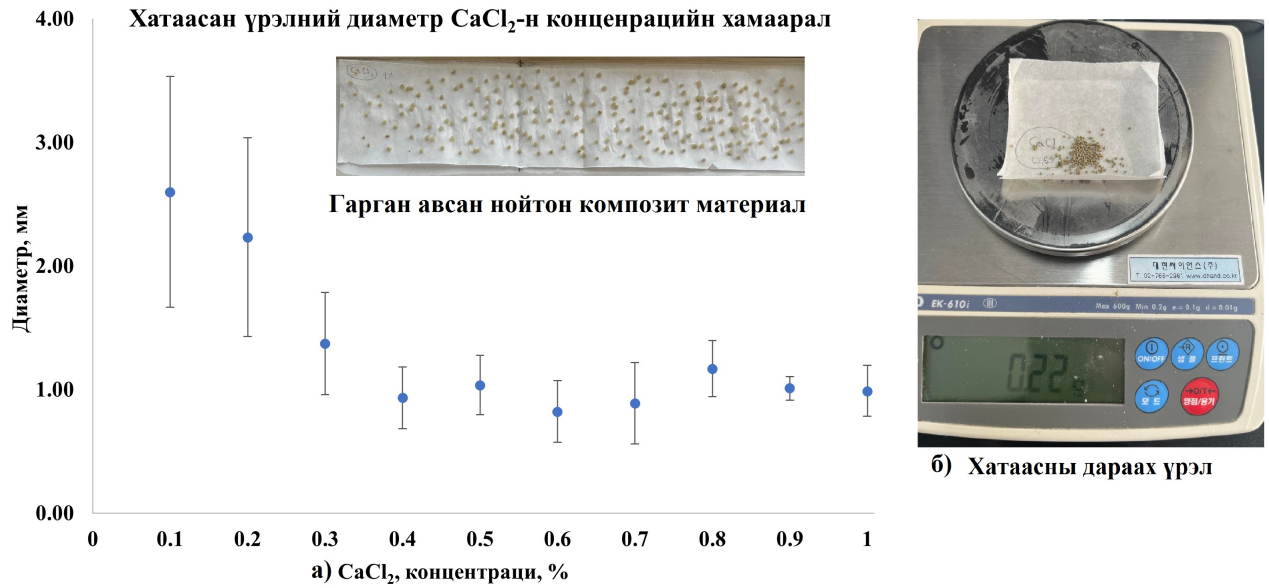


Зураг 4: Тэлэлтийн харьцааг хэмжсэн хэмжилт

## 3 Үр дүн ба хэлэлцүүлэг

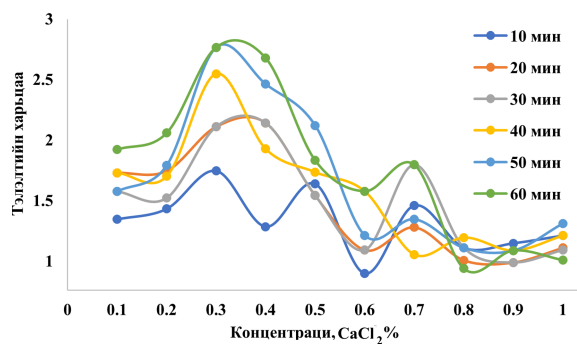
### 3.1 $CaCl_2$ хувьссан концентрацин үр дүн

Тэлэлтийн харьцаанд нөлөөлж болох эхний параметр нь  $CaCl_2$ -н концентраци тул 0.1 - 1% хувьсган эхний багц туршилтыг гүйцэтгэн гарган авсан композитыг Зураг 5-д үзүүлв.



Зураг 5: а)Гарган авсан нойтон композит материал болон хатаасан үрлийн диаметр  $CaCl_2$  - н концентрацийн хамаарал б)Хатаасны дараах композит материал

$CaCl_2$  - ийн уусмалаас шүүж авсны дараа үрлийн диаметр 3 мм орчим байх ба тасалгааны хэмд хатаасны дараа 1мм орчим болж жижгэрсэн байсан бөгөөд хатаасан үрлийн диаметр нь  $CaCl_2$  - ийн концентрациас хамааран өөрчлөгдөх зүй тогтлыг Зураг 5 - д харууллаа.  $CaCl_2$  - ийн концентраци өсөх тусам хатаасны дараах үрлийн диаметр буурч байгаа бөгөөд мөн нэгэн жигд болсныг алдааны мужаас харж болно.



Зураг 6: Тэлэлтийн харьцааг хэмжсэн хэмжилт

Композит үрлийн тэлэлтийн харьцааг усанд байсан хугацаа болон  $CaCl_2$  концентрациас хамааруулан харуулсан графикаас харахад  $CaCl_2$  концентрацийн бүх утгад тэлэлт ажиглагдсан байна.  $CaCl_2$  концентрацийн 0.2 - 0.5% утгуудад тэлэлтийн харьцаа бусад концентрациас өндөр байна (Зураг 6). Мөн усанд удаан байх тусам тэлэлтийн харьцаа өндөр байгааг графикаас харж болно. 0.7% утгад 30 минутад алдааны муж нь савлагаа ихтэй харин 40 минутад алдааны муж савлагаа бага байна. Усанд байх хугацаа 60 минут,  $CaCl_2$  концентраци 0.3% үед

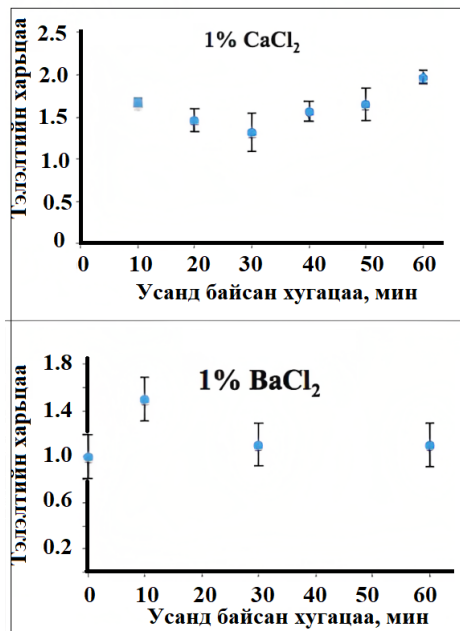
тэлэлтийн харьцаа хамгийн их буюу гуравтай тэнцүү байна. Эндээс дүгнэхэд  $CaCl_2$  концентраци бага байхаас гадна усанд удах тусам үрэл илүү тэлэлт өгч байна.  $Ca$  атом цөөн байх тусам "өндөгний хайрцаг" хэлбэрийн бүтэц тогтвортой үүсэхгүй байгааг харуулж байна.

$Na$ -альгинатын концентрацийг 0.1 - 1% - иор өөрчлөн композит материалыг гарган авах туршилтыг гүйцэтгэхэд 1% - иар бага концентрацитай туршилтуудын үед полимер материал биежихгүй байсан. 3% - иос их полимерийн концентрацитай үед уусмал үүсэхгүй шууд гель болж байсан учир хамгийн тохиромжтой нөхцөлийг бусад судалгааны ажилтай ижил 1% - 2% гэж авлаа [7, 11]. Цеолит нь суспензэд дисперсийн фазаар орж байгаа бөгөөд зөвхөн шингээлтэд нөлөөлнө гэж үзээд цеолитын концентрацийг 0.1 - 1% өөрчилж үзсэн ба туршилтын үр дүнгээс харахад материалын гарцад нөлөөлөх боломжтой болох нь харагдаж байв. Гэсэн хэдий боловч нунтаг цеолитын хэмжээг хэт их байлгах нь суспензийн өтгөн зуурмагийг үүсгэн улмаар суспензийг нэгэн жигд болгох боломжтой.

### 3.2 $CaCl_2$ ба $BaCl_2$ - ийн харьцуулсан үр дүн

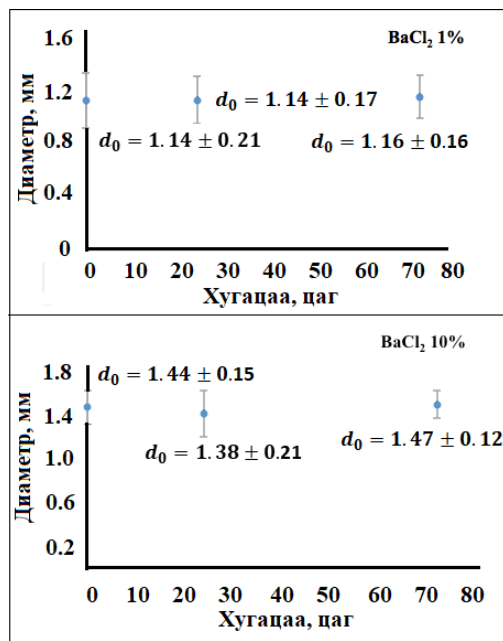
$BaCl_2$  нь  $CaCl_2$  - иос аль нь илүү тохиромжтой болохыг тогтоохын тулд  $BaCl_2$  - ийн 1% - ийн уусмалд суспензийг дусаан  $CaCl_2$  - тай ижил нөхцөлөөр гарган авч  $CaCl_2$ -ын 1%-ийн судалгааны үр дүнтэй харьцуулан үр дүнг Зураг 7 - д үзүүлээ. Туршилтын үр дүнгээс харахад болон  $CaCl_2$  болон  $BaCl_2$  - ийн ижил концентрацид  $BaCl_2$  - ийн уусмалд дусаасан үеийн тэлэлтийн харьцаа  $CaCl_2$ -оос бага байгааг тэлэлтийн харьцааны дундаж утга бо-

лон стандарт хазайлтаас харж болно.  $BaCl_2$  - ийн үед туршилтаас гарсан хатаасан үрлийн хэмжээ 1% - ийн концентрацийн үед 1.14 - 1.16 байсан бол 10% - ийн концентрацийн үед 1.44 - 1.47 буюу хэмжээний хувьд том байлаа.



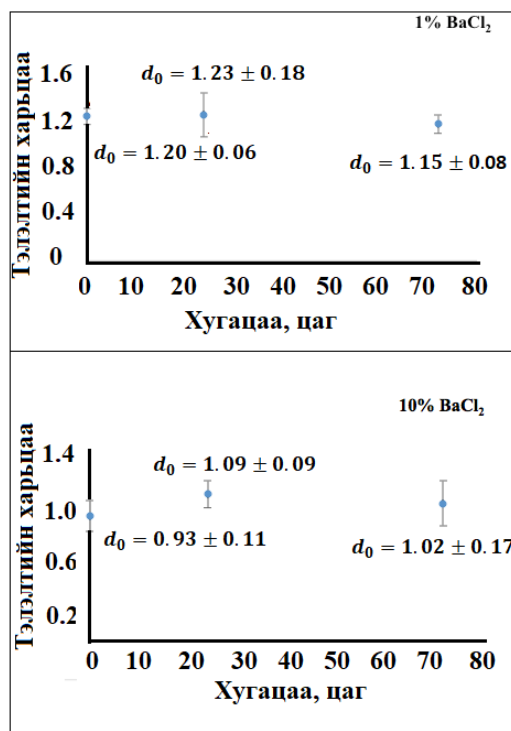
Зураг 7:  $CaCl_2$  болон  $BaCl_2$  1% тэлэлтийн харьцааны харьцуулалт

Өөрөөр хэлбэл усан уусмал дотор байх  $Ba$  атомын тоо нэмэгдэх тусам үүсэх өндөгний хайрцгийн хэмжээ томорч байгааг харуулж байна (Зураг 8). Түүнчлэн  $BaCl_2$  тогтворжуулалтын нөлөөг давхар шалгах зорилгоор хөргөгчийн температур  $5^0$  - д  $BaCl_2$  - ийн усан уусмалд 0, 24, 72 цагийн турш байлгасан. Усанд 60 минут хүртэл хугацаанд байлган тэлэлтийн харьцааг хугацаа болон тогтворжуулагчаас хамааруулан хэмжихэд  $BaCl_2$  - ийн 10% - ийн уусмалын үед гарган авсан композит үрлийн хувьд тэлэлт ажиглагдаагүй болно (Зураг 7). Улмаар композит үрэл нь  $BaCl_2$  - ийн 1% - ийн үед хугацааны эхэн хэсэгт нэлээд тэлж байгаад сүүлдээ буцаж жижгэрэн жигдэрч байгаа зүй тогтол ажиглагдаж байна. Харин  $BaCl_2$  - ийн 10% - ийн үед гарган авсан композит үрлүүд нь эхний 10 минут нь бага зэрэг жижигрөж байгаад буцаж томрон тэлэлтийн харьцаа 30 минутаас хойш тогтворжин 60 минутад 1-ийн орчимд очиж байна. Тогтворжуулагчид байлгаагүй шууд хатаасан композит үрлүүд нь усанд байсан нийт хугацааны туршид диаметрт нь өөрчлөлт оролгүй тэлэлтийн харьцаа нь 1 орчим байсан нь композит материалыг тогтворжуулагчид байлгах шаардлагагүй болохыг харуулж байна. Ингэснээр цаг хугацааг хэмнэх боломжтой. Өмнөх туршилтын үр дүнгүүдээс харахад Цеолит 2%, Na-альгинат 2% гэсэн утгад тэлэлт бага ажиглагдсан учир суспензээ 10% - ийн  $BaCl_2$  - ийн уусмалд дусаан тогтворжуулагчид байлгаагүй шууд хатаан



Зураг 8:  $BaCl_2$  - ийн усан уусмалд уусган гарган авсан композит үрлийн хатаасны дараах диаметр

гарган авсан композит үрлүүд нь усан орчинд 60 минут байлгах үед тэлэлтийн харьцаа 1 - ийн орчим, стандарт хазайлт багатай байсан учир тэлэлт ажиглагдахгүй гэж үзэн энэ нөхцөлийг тохиромжтой нөхцөл гэж үзэж байна (Зураг 9).



Зураг 9: Тэлэлтийн харьцаа  $BaCl_2$  концентрациас хамаарах нь

## 4 Дүгнэлт

Байгалийн цеолит агуулсан композит үрлийг гарган авахдаа өндөгний хайрцаг үүсгэх  $CaCl_2$ -ийн 0.1 - 10% концентрацитай үеийн тохиолдолд тэлэлт ажиглагдаж байсан бөгөөд усанд удах тусам тэлэлтийн харьцаа ихсэж байна. Полимер материал хангалтгүй буюу 1%-иос бага үед үрэл хэлбэрийн композит материал үүсээгүй буюу полимер материал биежихгүй байсан тул Na-альгинатын полимерын концентрацийг 1-2% байх тохиромжтой гэж үзлээ.  $CaCl_2$ -ын уусмалтай харьцуулахад  $BaCl_2$ -ийн уусмалаар бэлтгэсэн композит үрэл нь тэлэлтийн харьцаа багатай байгаа нь уусмал дотор хангалттай хэмжээний Ba атом байхад тогтвортой композит үрэл үүсэж болохыг харуулж байна.  $BaCl_2$  - ийн уусмал ашиглан гарган авсан композит материалын хувьд тэлэлтийн харьцаа нь 1 гэсэн утгатай гарсан үр дүнгээс үүдэн композит материалыг уусмалын орчинд тогтворжуулагчид байлгах шаардлагагүй гэж дүгнэлээ.

## Зохиогчийн оролцоо

Зохиогч Г.Т, А.Д болон Б.Н нар бүр туршилт, хэмжилтийг гүйцэтгэсэн. Г.Т, А.Д болон Б.О нар өгүүлийг бичсэн.

## Ашиг сонирхлын зөрчилгүйн баталгаа

Бүх зохиогчид ашиг сонирхлыг зөрчилгүй болохыг баталж байна.

## Ашигласан ном

- [1] Miralles N, Valderrama C, Casas I, Martinez M, Florido A. Cadmium and lead removal from aqueous solution by grape stalk wastes: modeling of a fixed-bed column. Journal of Chemical & Engineering Data. 2010;55(9):3548-54.
- [2] World Health Organization. Lead poisoning and health;. Accessed: 2019. <https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>.
- [3] Бурмаа а Б. “Хүүхдийн эрүүл мэндэд хүрээлэн буй орчны бохирдлын үзүүлэх нөлөөллийг судалсан дүн”. Монгол улсад хүүхдийн хеакил, сургалт, хүмүүжил, мэдээллийн таатай орчинг төлөвшүүлэх асуудалд (ЭШБХ-ын материал), 24-26. 2004.
- [4] Salih AM. The purification of industrial wastewater to remove heavy metals and

investigation into the use of zeolite as a remediation tool. 2018.

- [5] Lim AP, Aris AZ. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. Biochemical Engineering Journal. 2014;87:50-61.
- [6] Bolorjargal G, Dolgormaa M, Ochirkhuyag B. Adsorption of As using cryogel with natural zeolite. 2018.
- [7] Болоржаргал а Г. Байгалийн цеолит суулгасан криогелийн хүнд металлын шингээлтийн судалгаа. 2018.
- [8] Bolortamir T, Egashira R. Removal of hexavalent chromium from model tannery wastewater by adsorption using Mongolian natural zeolite. Journal of chemical engineering of Japan. 2008;41(10):1003-9.
- [9] Batjargal T, Yang JS, Kim DH, Baek K. Removal characteristics of Cd (II), Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by natural mongolian zeolite through batch and column experiments. Separation Science and Technology. 2011;46(8):1313-20.
- [10] Munkhbat D, NASKBO Ganbold T. Pb(II) Adsorption of composite alginate beads containing mesoporous natural zeolite. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2020;20(8):5267-75.
- [11] Алтантуяа а Б. Түшлэгийн ордын цеолитын физик-химийн зарим шинж чанарын судалгаа.