

Применение сорбентов на основе природного цеолита и шамотной глины для извлечения ионов натрия и калия из соленой воды: предварительное исследование

Г.А. Сейлханова^{1,2*}, А.Б. Рахым^{1,2},
А.В. Кан¹, А.К. Кенесова^{1,2}, Ицхак Мастай³

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

²Центр физико-химических методов исследования и анализа, г. Алматы, Казахстан

³Департамент химии и институт нанотехнологий, Университет Бар-Илан, г. Рамат-Ган, Израиль

*E-mail: gaseilkhanova@gmail.com

В данной работе были получены сорбенты на основе природного цеолита (Ц) и шамотной глины (ШГ), обработанные растворами NaCl и HNO₃, для извлечения ионов Na⁺ и K⁺ из соленой воды. Были исследованы физико-химические характеристики полученных сорбентов методами СЭМ, EDAX и БЭТ. Выявлено, что последовательная обработка растворами NaCl и HNO₃ положительно влияет на сорбционные свойства исследуемых материалов. Максимальное увеличение удельной поверхности с 4,5 м²/г до 39,3 м²/г наблюдается для Ц, обработанного кислотой, а удельная поверхность ШГ также повышается почти в 2 раза с 8,4 м²/г до 15,3 м²/г. Ионы Na⁺ и K⁺ извлекаются из воды за счет ионного обмена с катионами Ц и ШГ. В результате определения катионообменной емкости (КОЕ) исследуемых сорбентов, было установлено, что обработка раствором NaCl улучшает ионообменные свойства сорбента и приводит к образованию «гомоионной» формы алюмосиликатов, благодаря чему сорбенты легче вступают в реакции ионного обмена. Авторами установлена сорбционная активность полученных материалов на основе природного цеолита и шамота по отношению к катионам Na⁺ и K⁺. Максимальная степень извлечения составляет 28,45% для ионов Na⁺ сорбентом ШГ-Na-H и 76,28% для ионов K⁺ сорбентом ШГ-Na. Среди сорбентов на основе Ц наиболее эффективными формами являются Ц-Na-H (15,44% извлечения Na⁺) и Ц-Na (60,47% извлечения K⁺).

Ключевые слова: цеолит; шамотная глина; модификация; характеристики; сорбция; извлечение; опреснение; ионы Na⁺ и K⁺.

Тұзды судан натрий мен калий иондарын алу үшін табиғи цеолит пен шамот сазына негізделген сорбенттерді қолдану: алдын-ала зерттеу

Г.А. Сейлханова^{1,2*}, А.Б. Рахым^{1,2},
А.В. Кан¹, А.К. Кенесова^{1,2},
Ицхак Мастай³

¹Эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

²Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, Алматы қ., Қазақстан

³Химия департаменті және нанотехнология институты, Бар-Илан университеті, Рамат-Ган қ., Израиль

*E-mail: gaseilkhanova@gmail.com

Бұл жұмыста тұзды судан Na⁺ және K⁺ иондарын бөліп алу үшін NaCl және HNO₃ ерітінділерімен өңделген табиғи цеолит (Ц) және шамот сазы (ШС) негізіндегі сорбенттер алынды. Алынған сорбенттердің физико-химиялық сипаттамалары СЭМ, EDAX, БЭТ әдістерімен зерттелді. NaCl және HNO₃ тізбектей өңдеу зерттелетін материалдардың сорбциялық қасиеттеріне оң әсер ететіні анықталды. Қышқылмен өңделген Ц меншікті бетінің максималды ұлғаюы 4,5 м²/г-дан 39,3 м²/г-ға дейін жоғарылауы байқалады, ал ШС меншікті беті 8,4 м²/г-дан 15,3 м²/г-ға дейін 2 есе артады. Ц және ШС катиондарымен ион алмасу нәтижесінде судан Na⁺ және K⁺ иондары бөліп алынады. Зерттелетін сорбенттердің катион алмасу сыйымдылығын (КАС) анықтау нәтижесінде NaCl ерітіндісімен өңдеу сорбенттің ионалмастырғыштық қасиетін жақсартып, алюмосиликаттардың «гомоиондық» түрінің түзілуіне әкелетіні анықталды. Осының арқасында сорбенттер иондық алмасу реакцияларына оңай түседі. Жұмыс авторларымен Na⁺ және K⁺ катиондарына қатысты табиғи цеолит пен шамот негізінде алынған материалдардың сорбциялық белсенділігін анықталыны. Ең жоғары бөліп алу ШС-Na-H сорбентімен Na⁺ иондары үшін 28,45% және ШГ-Na сорбентімен K⁺ иондары үшін 76,28% құрайды. Ц негізіндегі сорбенттер арасында Ц-Na-H (Na⁺ алудың 15,44%) және Ц-Na (K⁺ алудың 60,47%) неғұрлым тиімді нысандары болып табылады.

Түйін сөздер: цеолит; шамот сазы; түрлендіру; сипаттамалар; сорбция; бөліп алу; тұщыландыру; Na⁺ және K⁺ иондары.

The use of natural zeolite and chamotte clay-based sorbents for the extraction of sodium and potassium ions from saline water: a preliminary study

G.A. Seilkhanova^{1,2*}, A.B. Rakhym^{1,2},
A.V. Kan¹, A.K. Kenessova^{1,2},
Yitzhak Mastai³

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan

³Department of Chemistry and the Institute of Nanotechnology, Bar-Ilan University, Ramat-Gan, Israel

*E-mail: gaseilkhanova@gmail.com

In this work, sorbents based on natural zeolite (Z) and chamotte clay (ChC) treated with NaCl and HNO₃ solutions were obtained to extract Na⁺ and K⁺ ions from saline water. The physicochemical characteristics of the obtained sorbents were studied by SEM, EDAX, and BET methods. It was found that successive treatment with NaCl and HNO₃ solutions has a positive effect on the sorption properties of the studied materials. The maximum increase in the specific surface area from 4.5 m²/g to 39.3 m²/g is observed for acid-treated Z, and the specific surface area of ChC also increases almost 2-fold from 8.4 m²/g to 15.3 m²/g. Na⁺ and K⁺ ions are extracted from water due to ion exchange with Z and ChC cations. As a result of determining the cation exchange capacity (CEC) of the studied sorbents, it was found that treatment with a NaCl solution improves the ion exchange properties of the sorbent and leads to the formation of a "homoionic" form of aluminosilicates. Due to that the sorbents more easily enter ion exchange reactions. The authors established the sorption activity of the obtained materials based on natural Z and ChC with respect to Na⁺ and K⁺ cations. The maximum recovery rate is 28.45% for Na⁺ ions with the ChC-Na-H sorbent and 76.28% for K⁺ ions with the ChC-Na sorbent. Among Z-based sorbents, the most effective forms are Z-Na-H (15.44% Na⁺ recovery) and Z-Na (60.47% K⁺ recovery).

Keywords: zeolite; chamotte clay; modification; characteristics; sorption; extraction; desalination; Na⁺ and K⁺ ions.



Применение сорбентов на основе природного цеолита и шамотной глины для извлечения ионов натрия и калия из соленой воды: предварительное исследование

Г.А. Сейлханова^{1,2*}, А.Б. Рахым^{1,2}, А.В. Кан¹, А.К. Кенесова^{1,2}, Ицхак Мастай³

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, 050040 Алматы, Казахстан

²Центр физико-химических методов исследования и анализа, ул. Толе би 96А, 050012 Алматы, Казахстан

³Департамент химии и институт нанотехнологий, Университет Бар-Илан, 5290002 Рамат-Ган, Израиль

*E-mail: gaseilkhanova@gmail.com

1. Введение

По данным ООН, уже сейчас более 1,2 млрд людей живут в условиях постоянного дефицита пресной воды, около 2 млрд страдают от него регулярно. По прогнозам ФАО, к середине третьего десятилетия XXI в. численность живущих при перманентной нехватке воды превысит 4 млрд человек [1]. По прогнозам министерства экологии РК в Казахстане случится дефицит воды в 2040 году. 97% мировых запасов воды – соленые. С ростом численности населения планеты, а также развитием промышленности и технологий, также растет потребность в пресной воде. Учитывая вышеизложенное, возникает необходимость разработки способа опреснения соленой воды, который будет характеризоваться высокой эффективностью и низкой себестоимостью. Ряд стран, которые уже достиг водный кризис, вынуждены прибегать к использованию альтернативных водных источников, в том числе к использованию морских вод, подвергнутых предварительному опреснению. На сегодняшний день выделяют два наиболее распространенных метода опреснения соленой воды для её использования в качестве питьевой: многоступенчатая дистилляция и обратный осмос [2]. Многоступенчатая дистилляция относится к термическим методам опреснения и является достаточно простой и эффективной, но требует больших энергетических затрат, которые обуславливаются необходимостью постоянного поддержания высокой температуры в дистилляционном аппарате [3]. Обратный осмос – один из видов мембранной технологии – является наиболее распространенным методом опреснения. Данная

технология является менее энергоёмкой и имеет большую эффективность по сравнению с термической, но имеет значительные недостатки, связанные со сложностью эксплуатации, высокой стоимостью самой осмотической установки и сменных мембран [4].

Сорбционный метод является перспективным в использовании в процессе опреснения соленой воды. Как известно, сорбенты представляют из себя материалы с развитой структурой, на поверхности или в объёме которых происходит концентрирование поглощаемого вещества. Сорбционный метод опреснения заключается в поглощении сорбентом засоряющих ионов из воды, которыми преимущественно являются Na^+ , K^+ и Cl^- [5].

Согласно [6], адсорбционный метод относится к методам, в котором реализуется механизм, характеризующийся короткодействующим взаимодействием объекта с сорбционным материалом. Данный метод, в основном, используется для опреснения воды со средним или низким значением солёности. Для опреснения воды с более высокой солёностью адсорбция является экономически не самым рациональным способом, так как требует достаточно большого объёма сорбентов, которые необходимо предварительно синтезировать. Однако, несмотря на имеющиеся недостатки и ограничения, многие научные группы дальнего и ближнего зарубежья, как показывает обзор литературы, активно развивают сорбционные методы в опреснении: предлагают новые сорбенты, новые способы модифицирования, оптимальные условия опреснения на основе анализа влияния различных факторов на исследуемые процессы.

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 гиперфильтрации 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.

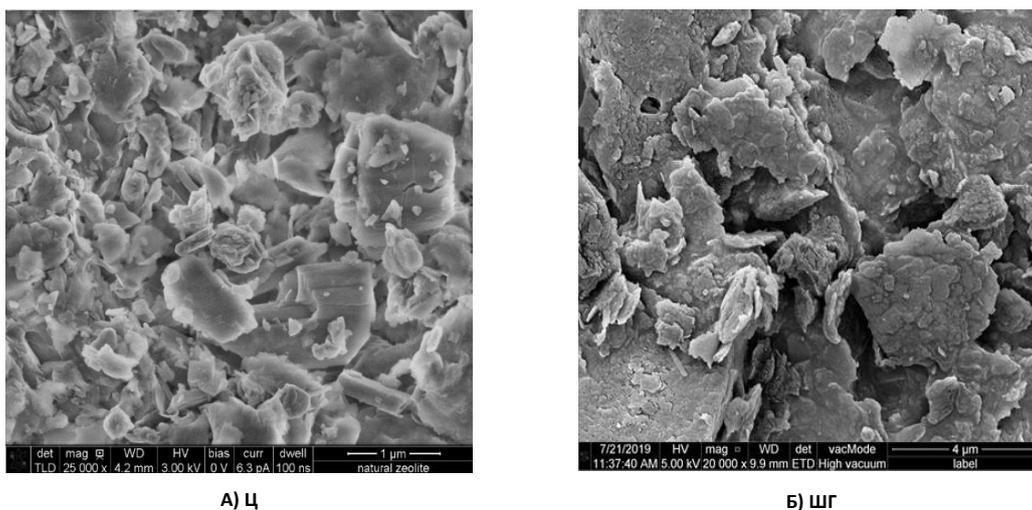
В состав ШГ входят такие элементы, как оксиды кремния, алюминия, кальцита, оксиды магния, оксиды активных металлов, соединения железа и другие. В стандарте, добываемом в карьерах, огнеупор ШГ содержит более 5% воды. Огнеупор ШГ можно эксплуатировать не выше диапазона температур от 1520 до 1820°C , этот 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.



А) Ц

Б) ШГ

Рисунок 1 – СЭМ-изображения образцов: А) частицы природного цеолита (Ц) с плотными агломератами различной формы с некоторым пространством между ними (порами); Б) частицы исходной шамотной глины (ШГ) с чешуйчатой формой различных размеров

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-H	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-H	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-H	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-H	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

Образцы	КОЕ, мэкв/100 г				
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Суммарное значение
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-H	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-H	95,80±2,47	7,50±0,38	0,30±0,01	0,70±0,02	129,30±2,88

Сорбенты на основе Ц и ШГ были исследованы в процессах опреснения соленой воды, в частности, для извлечения ионов натрия и калия (таблицы 4-5).

Следует отметить, что для исходных Ц/ШГ, а также обработанных солью форм Ц-Na/ШГ-Na наблюдается небольшое увеличение содержания ионов натрия в растворе после контакта с сорбентом. Это может быть обусловлено тем, что в данных формах сорбентов содержится значительное количество натрия, который в процессе взаимодействия с соленой водой выделяется в раствор, т.е. происходит десорбция. Таким образом, данные формы сорбентов являются неэффективными в процессах опреснения. Однако, обработка натрием является важной ступенью получения сорбента, способного извлекать ионы натрия из водных растворов. Из [11] известно, что предварительная обработка цеолита Na^+ в результате последующей кислотной обработки приводит к более полному замещению обменных катионов на протоны. Авторами было установлено, что без предварительной обработки ионами натрия перевод цеолита в гомоионную H-форму был менее полным. Также, предварительная обработка натрием уменьшает разрушение структуры минерала и деалюминирование при обработке кислотой [24].

Как видно из таблицы 4, наилучшие показатели достигаются у сорбентов, полученных путем последовательной обработки Ц и ШГ хлоридом натрия и кислотой (Ц-Na-H и ШГ-Na-H), которые составляют 15,44% и 28,45% соответственно.

Таблица 4 – Результаты извлечения ионов Na^+ из модельных растворов

Образцы	C(Na^+), мг/л	E, %	A, мг/г
NaCl (модельный раствор)	24,96±1,50	-	-
Ц	29,25±2,01	десорбция	десорбция
Ц-Na	34,61±2,25	десорбция	десорбция
Ц-H	22,31±1,34	11,90±0,84	0,16±0,01
Ц-Na-H	21,62±1,47	15,44±0,95	0,20±0,01
ШГ	31,09±2,74	десорбция	десорбция
ШГ-Na	25,45±1,54	десорбция	десорбция
ШГ-H	22,20±1,42	12,43±0,81	0,17±0,01
ШГ-Na-H	19,43±1,34	28,45±1,83	0,33±0,02

В таблице 5 приведены результаты извлечения ионов K^+ сорбентами на основе Ц и ШГ. Сорбенты на основе ШГ демонстрируют более высокие значения степени извлечения в пределах 67,96-76,28%. Это, вероятно, связано с тем, что ШГ содержит в своем составе, в основном, ионы Na^+ , которые максимально замещают ионы K^+ , содержащиеся в модельном растворе. Результаты

извлечения ионов K^+ сорбентами на основе Ц ниже по сравнению с сорбентами на основе ШГ. Возможно, это связано с тем, что в составе Ц содержатся ионы и Na^+ и K^+ , поэтому при извлечении ионов K^+ из модельных растворов, ионообменным процессам подвергаются только ионы натрия.

Анализ результатов, представленных в таблице 5, указывает на относительно высокие сорбционные характеристики для Ц и ШГ, обработанных хлоридом натрия, что, вероятно, обусловлено переводом исходных материалов в гомоионную Na-форму.

Таблица 5 – Результаты извлечения ионов K^+ из модельных растворов

Образцы	C(K^+), мг/л	E, %	A, мг/л
KCl (модельный раствор)	49,54±2,98	-	-
Ц	33,23±2,01	32,93±2,05	0,98±0,06
Ц-Na	19,58±1,27	60,47±3,83	1,80±0,11
Ц-H	36,92±2,39	25,49±1,55	0,76±0,05
Ц-Na-H	36,95±2,28	25,40±1,71	0,76±0,04
ШГ	15,22±1,03	69,28±4,41	2,10±0,13
ШГ-Na	11,75±0,79	76,28±4,71	2,27±0,14
ШГ-H	15,87±1,02	67,96±4,08	2,02±0,13
ШГ-Na-H	15,50±0,98	68,70±4,25	2,04±0,12

Однако, в данном случае эффективность обработанных хлоридом натрия форм сорбентов являются спорными при опреснении, так как может происходить замещение одного засоряющего иона на другой – калия на натрий. При этом степень солености раствора может не уменьшаться. Но данная форма обработки алюмосиликатов может иметь практический интерес в других сферах, где необходимо концентрирование и извлечение ионов калия. Например, Ц и ШГ после извлечения ионов калия могут применяться в качестве удобрений как источник калия, который является важным микроэлементом для растений [25].

Таким образом, в процессах опреснения лучше использовать обработанные кислотой, либо последовательно солью и кислотой формы сорбентов.

3.2 Сравнение эффективности полученных сорбентов с известными из литературы данными

Известно, что сорбенты на основе углерода, такие как активированный уголь, углеродные нанотрубки и графены, обладают значительными адсорбционными свойствами по отношению к различным органическим и неорганическим соединениям [6]. Так, в работе [26] использована активированная углеродная ткань для извлечения ионов Na^+ и K^+ из воды. Было установлено, что извлечение ионов Na^+ углеродным сорбентом составило 9%, а ионов K^+ – 50%.

В работе [27], для извлечения ионов Na^+ из воды использовали тонкую пленку аморфного углерода, в результате которого степень извлечения ионов Na^+ составила 45%. Авторами [28] исследована эффективность альгинатного геля для адсорбции ионов натрия, степень извлечения которого составила 16,8%. В работах [15,29] представлены результаты по опреснению с использованием цеолита. Так, в работе [29] установлено, что степень извлечения ионов K^+ цеолитом, обработанного раствором NaCl , составила 50%. В работе [15] исследовано извлечение ионов Na^+ сорбентом на основе природного цеолита, обработанного раствором серной кислоты, степень извлечения равна 88%. Сравнительный анализ сорбционных материалов указывает на то, что многие из них являются достаточно дорогостоящими, синтезируемыми в ходе многоступенчатых процессов. Следует отметить, что полученные в настоящем исследовании сорбенты характеризуются сравнительно невысокими значениями степени извлечения ионов натрия и калия, однако являются доступными в финансовом отношении, представляют минеральное сырье Казахстана.

4. Заключение

В работе были получены сорбенты на основе природного цеолита и шамотной глины и исследованы их адсорбционные свойства по отношению к ионам Na^+ и K^+ для опреснения соленой воды. В результате обработки природного цеолита и шамотной глины хлоридом натрия и азотной кислотой были получены 4 серии сорбентов. Исследованы физико-химические характеристики

полученных сорбентов методами СЭМ, EDAX и БЭТ. В результате кислотной обработки происходит значительное увеличение удельной поверхности Ц и ШГ с $4,5 \text{ м}^2/\text{г}$ до $39,3 \text{ м}^2/\text{г}$ и с $8,4 \text{ м}^2/\text{г}$ до $15,3 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно. Катионообменная емкость (КОЕ) повышается в результате обработки хлоридом натрия, численные значения с 616,0 до 624,4 мэкв/100 г и с 291,3 до 352,9 мэкв/100 г для Ц и ШГ, соответственно. Это объясняется образованием «гомоионной» формы алюмосиликата, в результате чего сорбенты легче вступают в реакции ионного обмена. Установлено, что сорбенты на основе ШГ показывают большие степени извлечения ионов по сравнению с сорбентами на основе Ц . Сорбент ШГ- Na -Н характеризуется более высокой степенью извлечения ионов Na^+ ($E = 28,45\%$), а сорбент ШГ- Na эффективен для связывания ионов K^+ ($E = 76,28\%$) из модельных растворов. Среди сорбентов на основе Ц наиболее эффективными формами являются Ц - Na -Н (15,44% извлечения Na^+) и Ц - Na (60,47% извлечения K^+). В результате предварительной оценки исследуемых материалов для извлечения ионов Na^+ и K^+ , проведенной в рамках данного исследования установлено, что Ц и ШГ имеют потенциал для применения в процессах опреснения соленой воды.

Благодарности

Данная работа выполнена в рамках проекта, финансируемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, Грант №AP09260116 «Разработка агентов на основе минерального сырья Казахстана для опреснения соленой воды».

Литература

- 1 Данилов-Данильян В.И. Глобальная проблема пресной воды // Век Глобализации. – 2008. – №1. – P.45-56.
- 2 du Plessis A. Global Water Scarcity and Possible Conflicts. In: Freshwater Challenges of South Africa and its Upper Vaal River. – Springer Cham, 2017. – P.45-62.
- 3 Abdulstar A.R., Altemimi A., Al-Hilphy A.R.S., Watson D.G., Lakhssassi N. Water distillation using an ohmic heating apparatus // International Journal of Ambient Energy. – 2020. – P.1-11.
- 4 Franzsen S., Sheridan C., Simate G.S. Process for high recovery treatment of brackish water reverse osmosis concentrate // Desalination. – 2021. – Vol.498. – P.114792.
- 5 Godage N.H., Gionfriddo E. Use of natural sorbents as alternative and green extractive materials: A critical review // Analytica Chimica Acta. – 2020. – Vol.1125. – P.187-200.
- 6 Alaei Shahmirzadi M.A., Hosseini S.S., Luo J., Ortiz I. Significance, evolution and recent advances in adsorption technology, materials and processes for desalination, water softening and salt removal // Journal of environmental management. – 2018. – Vol.215. – P.324-344.
- 7 Reeve P.J., Fallowfield H.J. Natural and surfactant modified zeolites: A review of their applications for water remediation with a focus on surfactant desorption and toxicity towards microorganisms // Journal of Environmental Management. – 2018. – Vol.205. – P.253-261.
- 8 Uddin M.K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol.308. – P.438-462.
- 9 Wibowo E., Sutisna, Rokhmat M., Murniati R., Khairurrijal, et al. Utilization of natural zeolite as sorbent material for seawater desalination // Procedia Engineering. – 2017. – Vol.170. – P.8-13.
- 10 Gibb N.P., Dynes J.J., Chang W. Synergistic desalination of potash brine-impacted groundwater using a dual adsorbent // Science of the Total Environment. – 2017. – Vol.593-594. – P.99-108.
- 11 Gibb N.P., Dynes J.J., Chang W. A recyclable adsorbent for salinized groundwater: Dual-adsorbent desalination and potassium-exchanged zeolite production // Chemosphere. – 2018. – Vol.209. – P.721-729.
- 12 Sekihata F., Wajima T. Preparation of desalination agent from ca-type clay minerals // International Journal of GEOMATE. – 2020. – Vol.19, Is.71. – P.123-129.

- 13 Wibowo E., Rokhmat M., Sutisna, Murniati R., Khairurrijal, Abdullah M. Thermally activated clay to compete zeolite for seawater desalination // *Advanced Materials Research*. – 2015. – Vol.1112. – P.154-157.
- 14 Ganjegunte G.K., Vance G.F., Gregory R.W., Urynowicz M.A., Surdam R.C. Improving saline-sodic coalbed natural gas water quality using natural zeolites // *Journal of Environmental Quality*. – 2011. – Vol.40, Is.1. – P.57-66.
- 15 Paul B., Dynes J.J., Chang W. Modified zeolite adsorbents for the remediation of potash brine-impacted groundwater: Built-in dual functions for desalination and pH neutralization // *Desalination*. – 2017. – Vol.419. – P.141-151.
- 16 Kragović M., Pašalić S., Marković M., Petrović M., Nedeljković B., Momčilović M., Stojmenović M. Natural and modified zeolite–alginate composites. Application for removal of heavy metal cations from contaminated water solutions // *Minerals*. – 2018. – Vol.8, Is.1. – P.11.
- 17 Rakhym A.B., Seilkhanova G.A., Mastai Y. Physicochemical evaluation of the effect of natural zeolite modification with didodecyldimethylammonium bromide on the adsorption of Bisphenol-A and Propranolol Hydrochloride // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2021. – Vol.318. – P.111020.
- 18 Moshoeshoe M., Nadiye-Tabbiruka M.S., Obuseng V. A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites // *American Journal of Materials Science*. – 2017. – Vol.7, Is.5. – P.196-221.
- 19 Wang C., Leng S., Guo H., Yu J., Li W., Cao L., Huang J. Quantitative arrangement of Si/Al ratio of natural zeolite using acid treatment // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol.498. – P.143874.
- 20 Jiang N., Shang R., Heijman S.G.J., Rietveld L.C. High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review // *Water Research*. – 2018. – Vol.144. – P.145-161.
- 21 Noori M., Zendehtdel M., Ahmadi A. Using natural zeolite for the improvement of soil salinity and crop yield // *Toxicological and Environmental Chemistry*. – 2006. – Vol.88, Is.1. – P.77-84.
- 22 Fard R.F., Aminabad M.S., Hadi M., Gholami M., Mirzaei N. Sorption of acid dye by surfactant modified natural zeolites // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2015. – Vol.59. – P.186-194.
- 23 Peng S., Tang Z., Jiang W., Wu D., Hong S., Xing B. Mechanism and performance for adsorption of 2-chlorophenol onto zeolite with surfactant by one-step process from aqueous phase // *Science of the Total Environment*. – 2017. – Vol.581-582. – P.550-558.
- 24 Siemens A.M., Dynes J.J., Chang W. Sodium adsorption by reusable zeolite adsorbents: Integrated adsorption cycles for salinized groundwater treatment // *Environmental Technology*. – 2020. – Vol.42, Is.20. – P.3083-3094.
- 25 Naidu G., Jeong S., Choi Y., Song M.H., Oyunchuluun U., Vigneswaran S. Valuable rubidium extraction from potassium reduced seawater brine // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Vol.174. – P.1079-1088.
- 26 Laxman K., Myint M.T.Z., Al Abri M., Sathe P., Dobretsov S., Dutta J. Desalination and disinfection of inland brackish ground water in a capacitive deionization cell using nanoporous activated carbon cloth electrodes // *Desalination*. – 2015. – Vol.362. – P.126-132.
- 27 Fathy M., Mousa M.A., Moghny T.A., Awadallah A.E. Characterization and evaluation of amorphous carbon thin film (ACTF) for sodium ion adsorption // *Applied Water Science*. – 2017. – Vol.7, Is.8. – P.4427-4435.
- 28 Pearce M., Brennan F. Novel findings in desalination // *Desalination*. – 2015. – Vol.360. – P.13-18.
- 29 Guo X.-F., Ji Z.-Y., Yuan J.-S., Zhao Y.-Y., Liu J. Recovery of K⁺ from concentrates from brackish and seawater desalination with modified clinoptilolite // *Desalination and Water Treatment*. – 2016. – Vol.57, Is.15. – P.6829-6837.

References

- 1 Danilov-Danil'yan VI (2008) The Age of Globalization [Vek Globalizatsii] 1:45-56. (In Russian)
- 2 du Plessis A (2017) Global Water Scarcity and Possible Conflicts. In: *Freshwater Challenges of South Africa and its Upper Vaal River*. Springer Cham. P.45-62. https://doi.org/10.1007/978-3-319-49502-6_3
- 3 Abdulstar AR, Altemimi A, Al-Hilphy ARS, Watson DG, Lakhssassi N (2020) *Int J Ambient Energy* 1-11.
- 4 Franzsen S, Sheridan C, Simate GS (2021) *Desalination* 498:114792. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114792>
- 5 Godage NH, Gionfriddo E (2020) *Anal Chim Acta* 1125:187-200. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.05.045>
- 6 Alaei Shahmirzadi MA, Hosseini SS, Luo J, Ortiz I (2018) *J Environ Manage* 215:324-344. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.040>
- 7 Reeve PJ, Fallowfield HJ (2018) *J Environ Manage* 205:253-261. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.077>
- 8 Uddin MK (2017) *Chem Eng J* 308:438-462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
- 9 Wibowo E, Sutisna, Rokhmat M, Murniati R, Khairurrijal, Abdullah M (2017) *Procedia Eng* 170:8-13. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.002>
- 10 Gibb NP, Dynes JJ, Chang W (2017) *Sci Total Environ* 593-594:99-108. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.139>
- 11 Gibb NP, Dynes JJ, Chang W (2018) *Chemosphere* 209:721-729. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.130>
- 12 Sekihata F, Wajima T (2020) *Int J GEOMATE* 19:123-129. <https://doi.org/10.21660/2020.71.9325>
- 13 Wibowo E, Rokhmat M, Sutisna, Murniati R, Khairurrijal, Abdullah M (2015) *Adv Mater Res* 1112:154-157. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1112.154>
- 14 Ganjegunte GK, Vance GF, Gregory RW, Urynowicz MA, Surdam RC (2011) *J Environ Qual* 40:57-66. <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0219>
- 15 Paul B, Dynes JJ, Chang W (2017) *Desalination* 419:141-151. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.06.009>
- 16 Kragović M, Pašalić S, Marković M, Petrović M, Nedeljković

- B, Momčilović M, et al (2018) *Minerals* 8:11. <https://doi.org/10.3390/min8010011>
- 17 Rakhym AB, Seilkhanova GA, Mastai Y (2021) Microporous Mesoporous Mater 318:111020. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111020>
- 18 Moshoeshoe M, Nadiye-Tabbiruka MS, Obuseng V (2017) *Am J Mater Sci* 7:196-221.
- 19 Wang C, Leng S, Guo H, Yu J, Li W, Cao L, et al (2019) *Appl Surf Sci* 498:143874. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143874>
- 20 Jiang N, Shang R, Heijman SGJ, Rietveld LC (2018) *Water Res* 144:145-161. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.017>
- 21 Noori M, Zendeheel M, Ahmadi A (2006) *Toxicol Environ Chem* 88:77-84. <https://doi.org/10.1080/02772240500457928>
- 22 Fard RF, Aminabad MS, Hadi M, Gholami M, Mirzaei N (2015) *J Taiwan Inst Chem Eng* 59:186-194. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.010>
- 23 Peng S, Tang Z, Jiang W, Wu D, Hong S, Xing B (2017) *Sci Total Environ* 581-582:550-558. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.163>
- 24 Siemens AM, Dynes JJ, Chang W (2020) *Environ Technol* 0:1-41. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1721567>
- 25 Naidu G, Jeong S, Choi Y, Song MH, Oyunchuluun U, Vigneswaran S (2018) *J Clean Prod* 174:1079-1088. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.042>
- 26 Laxman K, Myint MTZ, Al Abri M, Sathe P, Dobretsov S, Dutta J (2015) *Desalination* 362:126-132. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.010>
- 27 Fathy M, Mousa MA, Moghny TA, Awadallah AE (2017) *Appl Water Sci* 7:4427-4435. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0588-3>
- 28 Pearce M, Brennan F (2015) *Desalination* 360:13-18. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.12.020>
- 29 Guo X-F, Ji Z-Y, Yuan J-S, Zhao Y-Y, Liu J (2016) *Desalin Water Treat* 57:6829-6837. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1010590>