

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ СОРБЕНТА-МИНЕРАЛИЗАТОРА НА ПРОЦЕСС ЕГО КАРБОНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

А.Г. Морозова¹, Т.М. Лонзингер¹, В.А. Скотников¹,
М.В. Судариков¹, П.В. Лонзингер¹, А.П. Морозов²

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
г. Москва, Россия

Обнаружена способность сорбента-минерализатора к необратимому связыванию углекислого газа как в пресной, так и в морской воде путем формирования химически и термически устойчивых карбонатных структурных форм на базе мелилита $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{MgSi}]_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Выявлено влияние химической предыстории сорбента-минерализатора на процесс его карбонизации в водных средах. Показано, что CO_3^{2-} -группы в составе исходного сорбента-минерализатора являются первичными активными центрами при поверхностном фазообразовании карбонизированных алюмосиликатов кальция, магния в водных средах. Установлено, что термическая устойчивость структуры карбонизированных алюмосиликатов кальция, магния сохраняется после нагревания до 1000 °С. Образование карбонизированных гидроалюмосиликатов кальция, магния в морской воде сопровождается увеличением рН, что характеризует способность сорбента-минерализатора к регулированию кислотно-щелочного баланса и поддержанию карбонатного равновесия в гидросфере. Помимо необратимого связывания CO_2 , сорбент-минерализатор обнаруживает в морской воде способность к необратимой сорбции примесных катионов Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , а также фосфора.

Ключевые слова: сорбент-минерализатор, карбонизация, мелилит, гидролитическая активность, необратимая сорбция, карбонатное равновесие

Введение

Одной из гипотез причин глобальных климатических изменений за последние 100–150 лет является парниковый эффект, связанный с увеличением количества CO_2 в атмосфере на 25–30 %. Рост содержания CO_2 в атмосфере совпадает с темпами сжигания органического топлива, наложением техногенной миграции CO_2 на естественные природные биогеохимические циклы [1]. Естественный природный сток CO_2 из атмосферы обеспечивает гидросфера, так как растворимость CO_2 в воде в 40 раз больше, чем его содержание в воздухе. Карбонатная система вод – одна из наиболее равновесных систем в биосфере [2]. В этой связи мировой океан является планетарным демпфером, компенсационной системой, регулирующей содержание CO_2 в атмосфере и гидросфере [3–5]. Карбонатное равновесие в гидросфере поддерживается в основном за счет биологических процессов с участием растворенного CO_2 [6, 7]. Появление избыточного техногенного CO_2 создает опасность нарушения кислотно-щелочного баланса гидросферы, локального закисления природных вод, нарушения термодинамического равновесия экосистем гидросферы [8].

Роль абиотических факторов в поддержании кислотно-щелочного баланса и карбонатного равновесия учитывается недостаточно. В работах [9, 10] установлена способность сорбента-минерализатора к необратимой сорбции катионов Cu^{2+} в результате реакций катионного обмена Ca^{2+} и Cu^{2+} , Mg^{2+} и Cu^{2+} путем внедрения в мелилитовые твердые растворы. Показано, что первичные активные центры на поверхности сорбента-минерализатора участвуют в реакциях анионного обмена $2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$; $2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-}$; $\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-}$ и поверхностного фазообразования с формированием смешанных карбонатных и сульфатных новообразований, структурно связанных с силикатной матрицей. Установлено, что процессы сорбции и поверхностного фазообразования происходят параллельно, не составляют конкуренцию друг другу, формируя тем самым сорбционно-минерализующие свойства, блокирующие миграцию катионов и анионов в окружающую

среду. Физико-химические функции сорбента-минерализатора в природных водных средах изучены недостаточно.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили образцы сорбента-минерализатора: в исходном состоянии, после выдержки в дистиллированной воде, после выдержки в морской воде. Эксперимент проводили в статических условиях методом ограниченного объема при соотношении твердое:жидкое = 1:30. Время экспозиции – 14 суток.

Методы исследования: термический анализ на дериватографе Q-1500D системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdei, электронно-микроскопический анализ на электронном микроскопе JEOL JSM 6460LV с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа, химический анализ на атомно-эмиссионном спектрометре с индукционно-связанной плазмой Optima 2100DV.

Поверхность исходного сорбента-минерализатора фрагментирована (рис. 1, табл. 1), по составу соответствует алюмосиликату кальция-магния мелилитового ряда $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{Mg,Si}]_2\text{Si}_2\text{O}_7$. В составе материала присутствует остаточный углерод. По данным [2] остаточный углерод присутствует в виде CO_3^{2-} -групп, структурно связанных с силикатной матрицей. Поверхность сорбента-минерализатора структурирована (рис. 2).

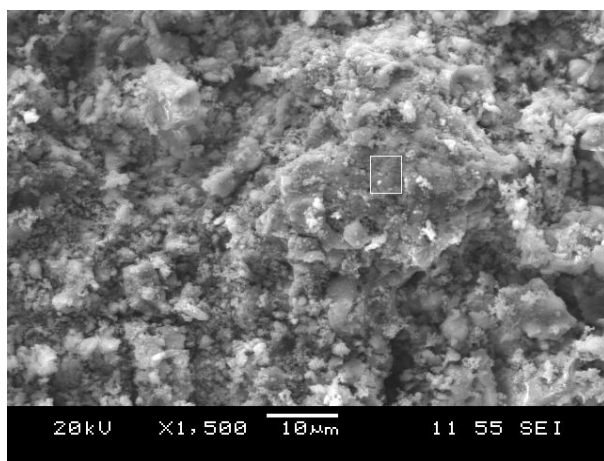


Рис. 1. Микрофотография сорбента-минерализатора

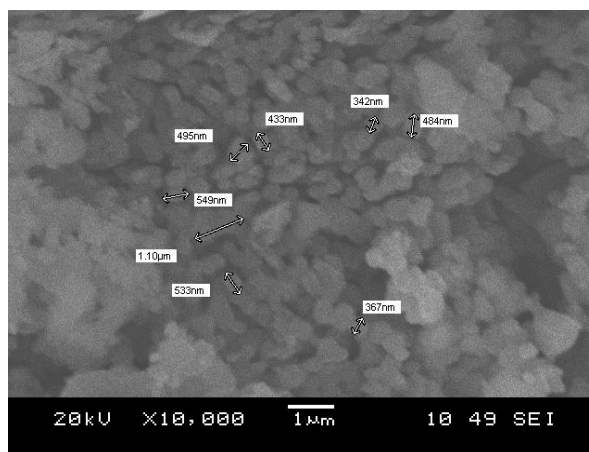


Рис. 2. Размеры структурных элементов
исходного сорбента-минерализатора

Таблица 1
Результаты микрорентгеноспектрального анализа с прямоугольной области на рис. 1

Элемент	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Итого
Содержание, мас. %, рис. 1	4,92	41,84	8,17	7,20	17,79	20,08	100,00

Данные термического анализа подтверждают наличие карбонатных группировок, связанных с силикатной матрицей. Об этом свидетельствует эндоэффект при 685 °С и потеря массы в интервале температур 600–800 °С – 1,3 мас. %, составляющая в пересчете на CaCO_3 – 2,95 мас. % (рис. 3). Снижение температурного интервала декарбонизации на 150–200 °С по сравнению с индивидуальным структурно-свободным CaCO_3 является подтверждением связи карбонатных группировок с алюмосиликатной матрицей. Линейный характер обезвоживания в интервале температур 200–500 °С свидетельствует о том, что физически адсорбированная вода при взаимодействии с алюмосиликатом на воздухе переходит в межслойную и гидроксильную. Удаление всех форм связанной воды сопровождается потерей массы 0,5 %.

В понятие химической предыстории сорбента-минерализатора мы вкладываем представление о его химическом и структурном состоянии, определяемых условиями его синтеза.

При выдержке в дистиллированной воде материал обнаруживает гидролитическую активность (рис. 4), количество связанной воды возрастает на 1,4 %. Судя по энергетическим характеристикам и кинетике обезвоживания при термическом анализе, связанная вода представлена несколькими видами – хемосорбированная, межслойная (цеолитового типа), гидроксильная.

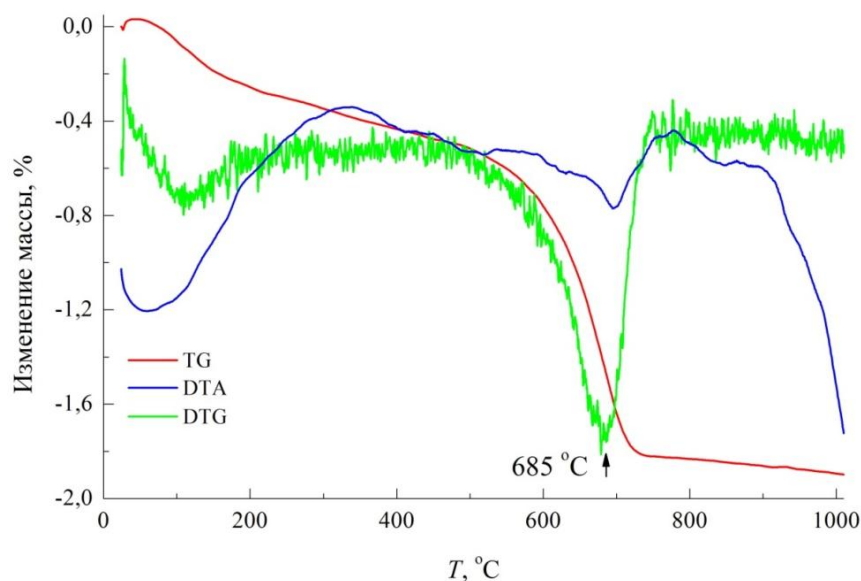


Рис. 3. Дериватограмма образца исходного сорбента-минерализатора

Потери массы в интервале температур 730–870 °C с максимумом скорости выделения при 845 °C свидетельствует о декарбонизации CaCO_3 , трансформированного в устойчивую структурную форму. Потери массы в интервале декарбонизации 1,8 мас. % соответствуют 4,1 % в пересчете на CaCO_3 .

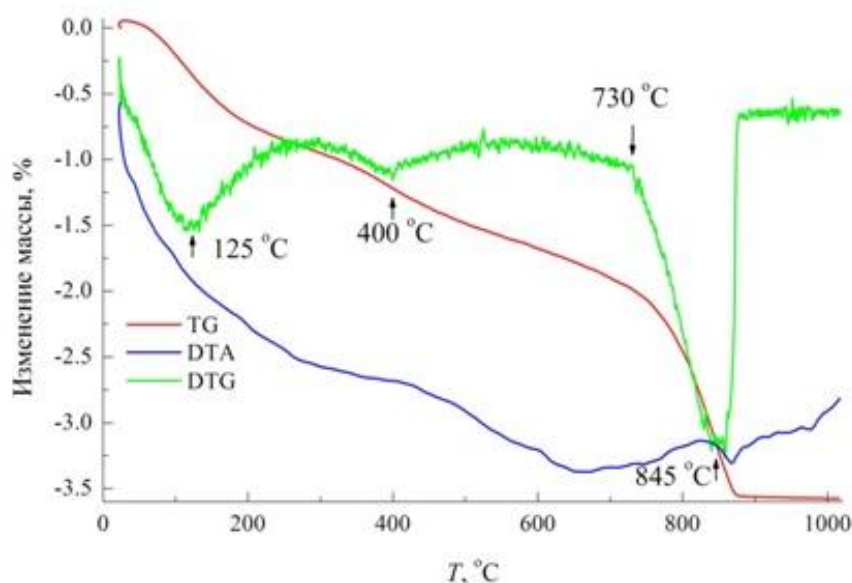


Рис. 4. Дериватограмма образца сорбента-минерализатора после выдержки в дистиллированной воде

Микроскопические исследования подтверждают способность разработанного материала к поверхностной карбонизации. Гидролитическая активность проявляется в формировании смешанных карбонизированных алюмосиликатов кальция, магния (рис. 5, 6, табл. 2).

Активными центрами для развития процесса карбонизации служат CO_3^{2-} -группировки в составе исходного сорбента-минерализатора.

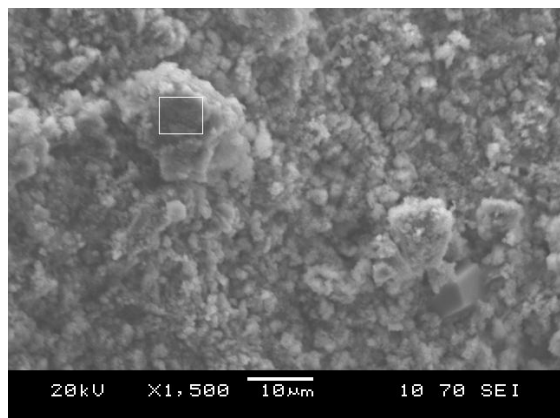


Рис. 5. Структура карбонизированного
алюмосиликата кальция, магния

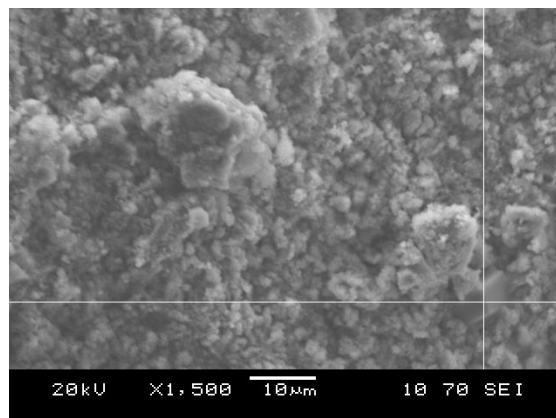


Рис. 6. Карбонат кальция, магния,
структурно связанный с алюмосиликатом

Таблица 2

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Итого
Содержание, мас. %, рис. 5	13,78	48,62	13,09	6,82	7,30	10,38	100,00
Содержание, мас. %, рис. 6	16,51	36,26	5,76	1,70	2,46	37,30	100,00

Для оценки гидролитической активности сорбента-минерализатора в морской воде была использована вода Средиземного моря, взятая у берегов о. Родос (Греция). Химический состав морской воды до и после взаимодействия с сорбентом-минерализатором представлен в табл. 3.

Таблица 3

Результаты химического анализа морской воды

№ п/п	Элемент	Содержание, мг/дм ³	
		исходное	после взаимодействия
1	Алюминий	0,11	0,25
2	Кальций	414,9	1116,37
3	Кобальт	Не обн.	Не обн.
4	Хром	0,02	0,02
5	Медь	1,51	0,33
6	Железо	Не обн.	Не обн.
7	Калий	111,53	120,78
8	Магний	1241,35	797,89
9	Марганец	0,07	0,07
10	Натрий	12589,9	18325,0
11	Никель	0,02	0,02
12	Фосфор	0,93	0,54
13	Свинец	0,67	0,29
14	Кремний	0,70	3,10
15	Титан	Не обн.	Не обн.
16	Цинк	0,38	0,29

Как следует из таблицы, сорбент-минерализатор активно снижает содержание в морской воде свинца, меди, цинка, фосфора, магния. Содержание кальция, алюминия и кремния увеличивается и сопровождается повышением pH с 6,90 до 7,87. Результаты взаимодействия сорбента-минерализатора с растворенным CO₂ иллюстрируют данные электронно-микроскопического анализа (рис. 7, 8, табл. 4, 5).

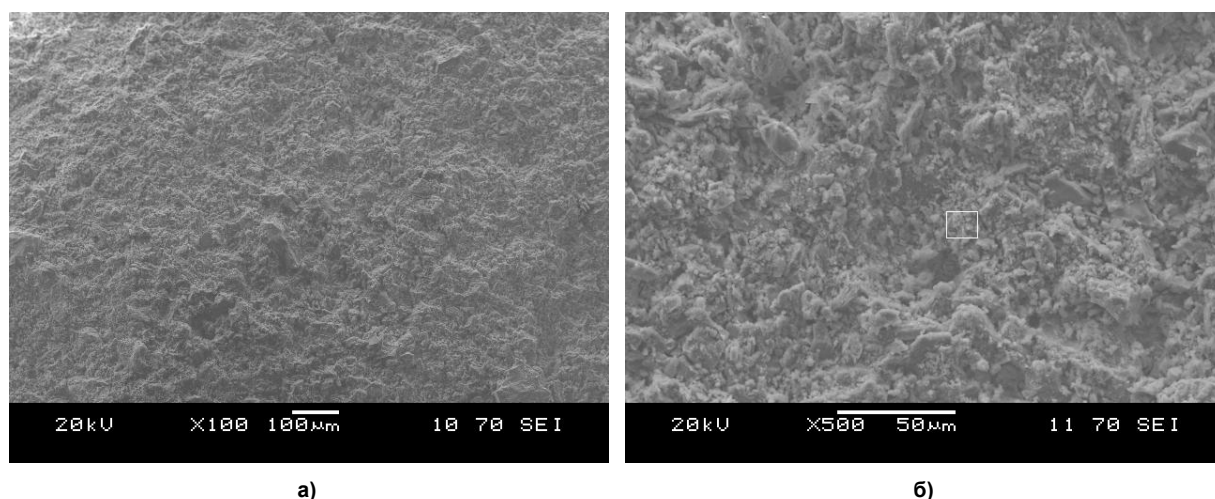


Рис. 7. Микроструктура сорбента-минерализатора после выдержки в морской воде:
а – общий вид поверхности; б – карбонизированный алюмосиликат кальция

Таблица 4

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Fe	Итого
Содержание, мас. %, рис. 7а	10,67	47,20	1,39	8,86	3,29	10,70	0,41	2,10	14,90	0,49	100,00
Содержание, мас. %, рис. 7б	7,21	49,28	0,69	4,57	13,23	10,11	–	0,94	13,97	–	100,00

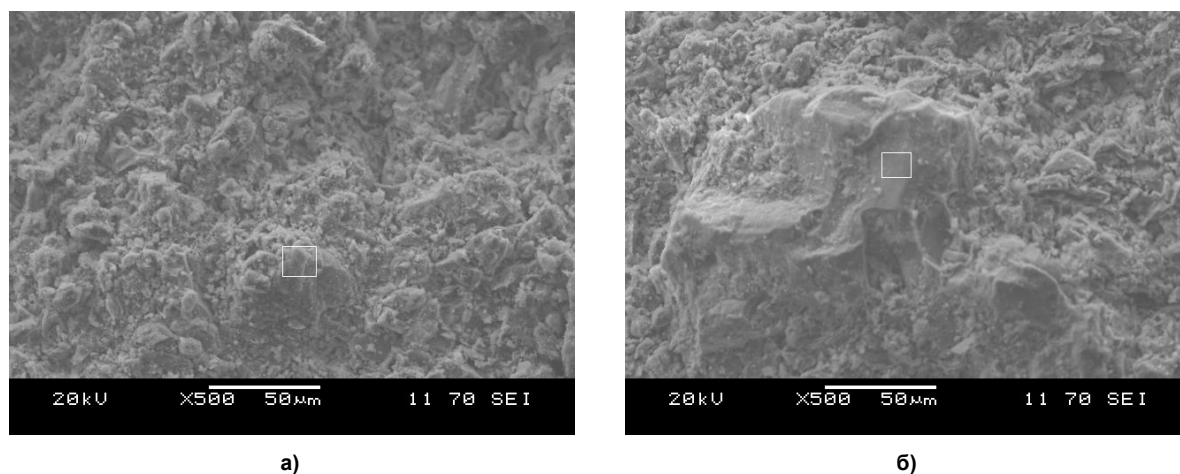


Рис. 8. Фрагменты микроструктуры сорбента-минерализатора после выдержки в морской воде, участки с повышенным содержанием углерода: а – локальная область с повышенным содержанием натрия и хлора; б – локальная область с пониженным содержанием кальция

Таблица 5

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Fe	Итого
Содержание, мас. %, рис. 8а	16,64	47,86	1,29	8,97	1,75	9,67	0,37	2,43	10,66	0,37	100,00
Содержание, мас. %, рис. 8б	18,10	52,55	0,68	5,52	8,73	5,58	0,18	1,07	7,60	–	100,00

Содержание углерода на поверхности сорбента-минерализатора в локальных областях колеблется в пределах 7–18 мас. %. Индивидуальные карбонаты отсутствуют, углерод, по-видимому, в виде CO_3^{2-} -групп входит в состав алюмосиликата кальция, магния. Последнее подтверждают результаты термогравиметрического анализа (рис. 9).

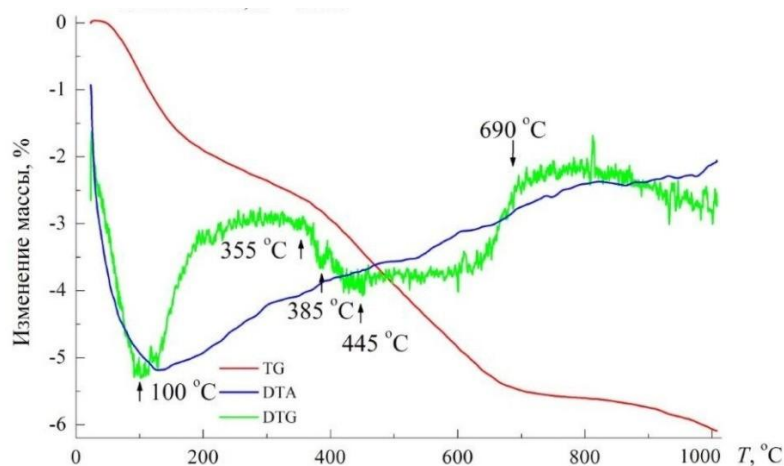


Рис. 9. Дериватограмма образца сорбента-минерализатора после выдержки в морской воде

Судя по характеру обезвоживания, вода в составе сорбента-минерализатора присутствует в трех видах:

- 80–180 °C, потери массы 1,75 %, адсорбированная;
- 180–385 °C, потери массы 0,85 %, межслойная, цеолитового типа;
- 385–690 °C, потери массы 3,00 %, структурная (гидроксильная).

Следует особо подчеркнуть, что эффект декарбонизации на дериватограмме отсутствует, несмотря на значительное содержание углерода в составе образцов после их выдержки в морской воде.

Неопределенность в структурном состоянии углерода устраняется в результате электронно-микроскопического исследования сорбента-минерализатора после термического анализа (рис. 10, табл. 6).

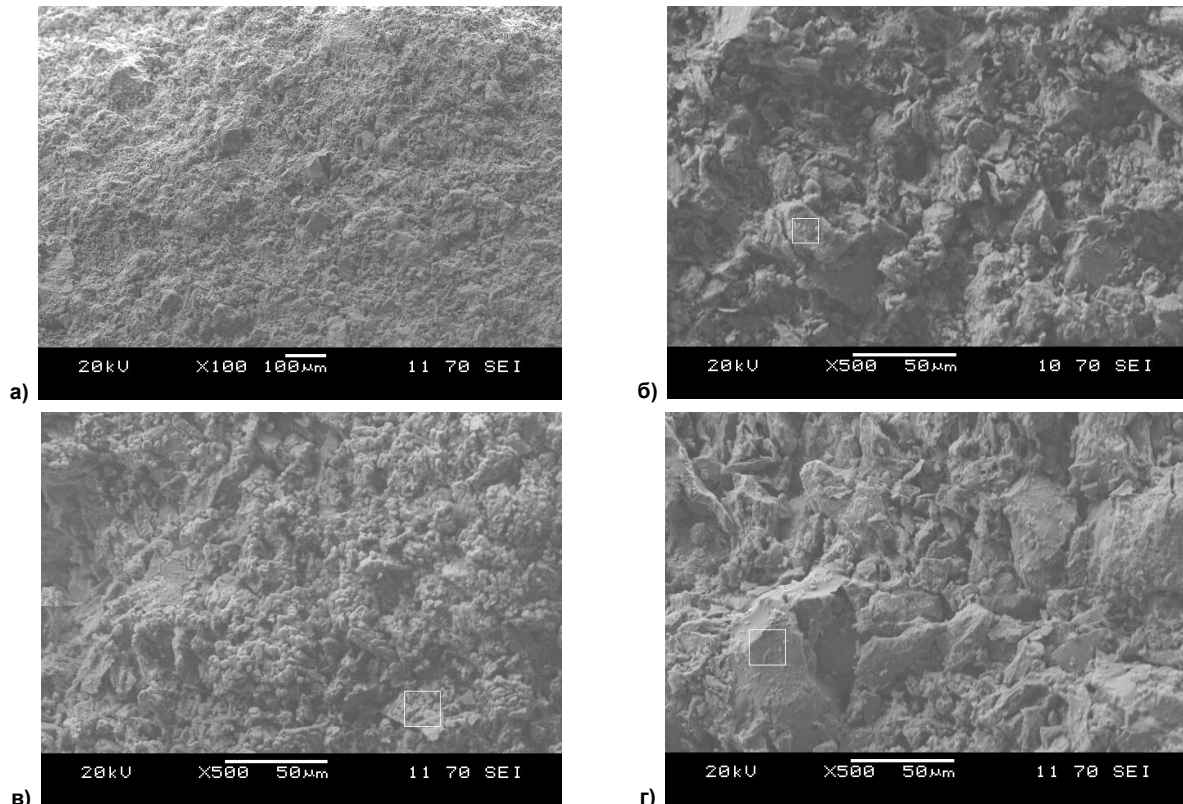


Рис. 10. Микроструктура сорбента-минерализатора, выдержанного в морской воде, после нагрева до 1000 °C: а – общий вид поверхности; б – карбонизированные алюмосиликаты кальция-магния. Область с повышенным содержанием магния и кальция; в – карбонизированные алюмосиликаты кальция-магния. Область с повышенным содержанием кальция; г – карбонизированные алюмосиликаты кальция-магния. Область с повышенным содержанием алюминия

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Итого
Содержание, мас.%, рис. 10а	6,42	48,35	6,47	10,67	14,02	0,52	13,45	100,00
Содержание, мас.%, рис. 10б	11,35	42,83	11,42	2,48	15,31	0,38	16,22	100,00
Содержание, мас.%, рис. 10в	8,02	53,75	5,20	5,58	7,79	–	19,66	100,00
Содержание, мас.%, рис. 10г	12,74	47,29	2,30	14,56	9,08	1,11	12,91	100,00

Результаты электронно-микроскопического анализа показывают, что в составе выдержанного в морской воде сорбента-минерализатора после нагрева до 1000 °С диагностируется углерод в количестве, соизмеримом с непрокаленными образцами. Состав образцов после прокалки соответствует карбонизированному алюмосиликату кальция, магния мелилитового ряда $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{Mg, Si}] \text{Si}_2\text{O}_7$.

Изменение среднего содержания углерода на поверхности сорбента-минерализатора в исходном состоянии и после выдержки в пресной и морской воде представлено в диаграмме на рис. 11.

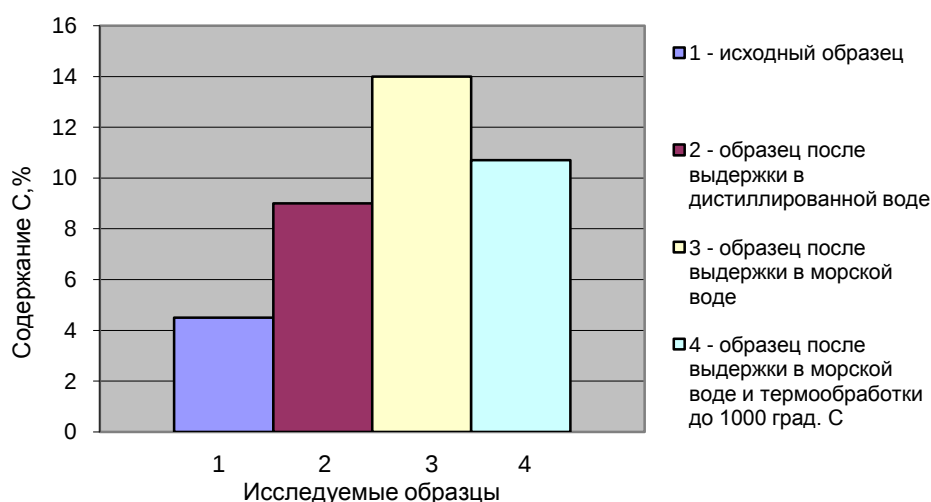


Рис. 11. Изменение содержания углерода на поверхности сорбента-минерализатора

Выводы

1. Выявлено влияние химической предыстории сорбента-минерализатора на процесс его карбонизации в водных средах.
2. Показано, что CO_3^{2-} -группы в составе исходного сорбента-минерализатора являются первичными активными центрами при поверхностном фазообразовании карбонизированных алюмосиликатов кальция, магния в водных средах.
3. Обнаружена способность сорбента-минерализатора к необратимому связыванию растворенного углекислого газа как в пресной, так и в морской воде путем формирования химически и термически устойчивых структурных форм.
4. Образование карбонизированных гидроалюмосиликатов кальция, магния в морской воде сопровождается увеличением pH, что характеризует способность сорбента-минерализатора к регулированию кислотно-щелочного баланса и поддержанию карбонатного равновесия в гидросфере. После дегидратации (температура нагрева – 1000 °С) в структуре алюмосиликатов кальция-магния присутствует углерод.
5. Помимо необратимого связывания CO_2 , сорбент-минерализатор обнаруживает в морской воде способность к необратимой сорбции катионов свинца, меди, цинка, а также фосфора.

Список источников

1. Маккавеев П.Н. Растворенный неорганический углерод в океане и климат // Геоэкология. Инженерная экология, гидрогеология, геоэкология. 2012. № 3. С. 197–204.
2. Еремин О.В., Сергутская О.С., Юргенсон Г.А. О термодинамическом равновесии сульфат-карбонатных растворов в анаэробной среде (на примере озерной воды Шерловогорского карьера) // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование. 2010. С. 94–98.
3. Маккавеев П.Н. Изменчивость карбонатного равновесия вод мирового океана: автореф. дис. ... д-ра геогр. наук. М.: Институт океанологии им. П.П. Ширшова (РАН), 2009. 48 с.
4. Разумов С.О., Григорьев М.Н. Береговые криогенные процессы как фактор дестабилизации углекисло-карбонатного равновесия в морях Восточной Сибири // Криосфера Земли. 2011. Т. 15, № 4. С. 75–79.
5. Тищенко П.Я. Кислотно-основное равновесие в морской воде // Дальневосточные моря России. М.: ФГУП «Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительный центр «Наука», 2007. С. 17–186.
6. Кожаева Д.К., Жантеголов Д.В. Влияние биоорганических веществ на гидрохимические показатели Черекского водохранилища // Аграрная наука. 2017. № 1. С. 5–8.
7. Бородина А.В. Динамика содержания гидрокарбонатов и карбонатов в среде Зарукка при выращивании микроводоросли *spirulina platensis* (nordst.) Geitler в накопительной культуре // Экология моря. 2002. Т. 60. С. 48–52.
8. Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р., Шваров Ю.В. Физико-химические факторы формирования состава природных вод (верификация модели «порода-вода») // Геохимия. 2003. № 6. С. 630.
9. Morozova A.G., Lonzing T.M., eds. Utilization of Metallurgical Slag With Presence of Novel $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a Composite Sorbent for Wastewater Treatment Contaminated by Cerium // J. Cleaner Prod. 2020. Vol. 255, №120286. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120286.
10. Morozova A.G., Lonzing T.M., eds. Insights into Sorption-Mineralization Mechanism for Sustainable Granular Composite of $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$ Based on Nanosized Adsorption Centers and its Effect on Aqueous Cu(II) Removal // Nanomaterials. 2022; 12(1): №116. DOI: 10.3390/nano12010116.

Морозова Алла Георгиевна – кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: morozovaag@susu.ru

Лонзингер Татьяна Мопрвна – кандидат технических наук, доцент, научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: lonzingertm@susu.ru

Скотников Вадим Анатольевич – инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: skotnikovva@susu.ru

Судариков Михаил Викторович – кандидат химических наук, младший научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: sudarikovmv@susu.ru

Лонзингер Петр Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры электрических станций, сетей и систем электроснабжения, Южно-Уральский государственный университет (Челябинск). E-mail: lonzingerpv@susu.ru

Морозов Андрей Павлович – лаборант-исследователь лаборатории перспективной солнечной энергетики, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (Москва). E-mail: morozovandrey29@gmail.com

Поступила в редакцию 13 января 2023 г.

INFLUENCE OF THE CHEMICAL PREHISTORY OF THE SORBENT-MINERALIZER ON THE PROCESS OF ITS CARBONIZATION IN AQUEOUS ENVIRONMENTS

A.G. Morozova¹, labchim@mail.ru

T.M. Lonzinger¹, lonzinger_tm@susu.ru

V.A. Skotnikov¹, skotnikovva@susu.ru

M.V. Sudarikov¹, sudarikovmv@susu.ru

P.V. Lonzinger¹, lonzingerpv@susu.ru

A.P. Morozov², morozovandrey29@gmail.com

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² The National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russian Federation

The ability of a sorbent-mineralizer to irreversibly bind carbon dioxide in both fresh and sea water by forming chemically and thermally stable carbonate structural forms based on melilite $\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{Mg,Si}]_2\text{Si}_2\text{O}_7$ has been discovered. The influence of the chemical prehistory of the sorbent-mineralizer on the process of its carbonization in aqueous media has been revealed. It has been shown that the CO_3^{2-} groups in the composition of the original sorbent-mineralizer are the primary active centers in the surface phase formation of carbonized calcium and magnesium aluminosilicates in aqueous media. It has been established that the thermal stability of the structure of carbonized calcium and magnesium aluminosilicates is retained after heating to 1000 °C. The formation of carbonized calcium and magnesium hydroaluminosilicates in sea water is accompanied by an increase in pH, which characterizes the ability of the sorbent-mineralizer to regulate the acid-base balance and maintain the carbonate balance in the hydrosphere. In addition to irreversible binding of CO_2 , in sea water the sorbent-mineralizer exhibits the ability to irreversibly adsorb the impurity cations, such as Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , as well as phosphorus.

Keywords: sorbent-mineralizer, carbonization, melilite, hydrolytic activity, irreversible sorption, carbonate equilibrium

Received 13 January 2023

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Влияние химической предистории сорбента-минерализатора на процесс его карбонизации в водных средах / А.Г. Морозова, Т.М. Лонзингер, В.А. Скотников и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 116–124. DOI: 10.14529/chem230211

FOR CITATION

Morozova A.G., Lonzinger T.M., Skotnikov V.A., Sudarikov M.V., Lonzinger P.V., Morozov A.P. Influence of the chemical prehistory of the sorbent-mineralizer on the process of its carbonization in aqueous environments. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2023;15(2): 116–124. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230211