

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НЕОБРАТИМОГО КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

**А.Г. Морозова, Т.М. Лонзингер, Г.Г. Михайлов,
В.А. Скотников, М.В. Судариков, Д.М. Галимов**

Исследована эволюция структуры ближнего порядка композиционного гранулированного сорбента на основе силикатов и алюмосиликатов кальция в ряду: исходное состояние – после выдержки в дистиллированной воде – после сорбции катионов меди. Показано, что необратимый композиционный сорбент представляет собой открытую гидролитически активную физико-химическую систему. В процессе синтеза сорбента в среде H_2O и CO_2 происходят реакции дефектообразования, итогом которых является образование карбонатного спурита, структурно связанного с силикатом кальция. Карбонатный спурит создает дополнительные активные центры при сорбции катионов меди с образованием смешанных устойчивых гидросиликат-карбонатных структур.

Ключевые слова: композиционный гранулированный сорбент, структура ближнего порядка, эволюция структуры, активные сорбционные центры, карбонатный спурит.

Природные алюмосиликаты, включая глинистые минералы и цеолиты, широко используются в сорбционных технологиях. Механизм сорбционного взаимодействия в данном случае связан с обменными реакциями между ионами сорбента и сорбата, в которых участвуют как поверхностные гидроксилы, так и межслойные обменные катионы. Сорбционная способность данного класса веществ ограничена обменной емкостью, селективностью и обратимостью сорбционных процессов.

Наиболее изучена и теоретически обоснована сорбция катионов и анионов на оксигидроксидах металлов [1]. Модели сорбционного взаимодействия основаны на реакциях комплексообразования поверхностно-активных центров и сорбируемых ионов. Процесс сорбции также характеризуется обратимостью, так как силовые характеристики связи сорбентов и сорбатов недостаточны для необратимого удержания сорбата. Сорбционный процесс ограничен количеством активных сорбционных центров, конкуренцией ионов сорбата (селективностью сорбента).

Исследованию способности силикатов кальция (β - $CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot SiO_2$) к необратимой иммобилизации тяжелых металлов посвящены работы [2–6]. Механизм данного процесса основан на совместном осаждении гидроксидов и гидросолей тяжелых металлов в составе цементной матрицы. Свойство γ - $2CaO \cdot SiO_2$ поглощать тяжелые металлы и радионуклиды обнаружено [7] и защищено патентами [8–9]. Механизм необратимого сорбционного эффекта при этом не изучен. Естественное порошкообразное состояние γ - $2CaO \cdot SiO_2$ и высокая дисперсность продуктов сорбции ограничивает область технического применения данного материала.

Перечисленные сорбенты пригодны для замкнутых систем, и не решают проблемы дезактивации открытых природных объектов (жидких сред, почв, территорий). Высокая дисперсность

γ - $2CaO \cdot SiO_2$ в его естественном состоянии ограничивает область его практического применения.

При разработке гранулированного композиционного сорбента на основе силикатов и алюмосиликатов кальция учтены перечисленные недостатки. Отличительной структурной особенностью композиционного сорбента [10] является формирование единого, устойчивого химически и механически алюмокремнекислородного каркаса, полученного в результате активированного низкотемпературного спекания. Активирование осуществлялось регулированием реакций дефектообразования при модифицировании системы иновалентными катионами. Разработанный сорбент обладает способностью к необратимому поглощению катионов тяжелых металлов в широком интервале рН и концентраций растворов сорбата при сохранении прочности и диффузионной проницаемости.

Внедрение катионов тяжелых металлов в решетку силикатов и алюмосиликатов кальция без изменения структурных параметров обуславливает необратимость сорбционного процесса и механическую устойчивость гранулы в агрессивных растворах, так как катионы тяжелых металлов (Ce^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}), замещая катионы Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , обеспечивают устойчивость алюмокремнекислородного каркаса. Рентгенографически после завершения сорбционного процесса новые фазовые составляющие не идентифицируются.

Целью работы является исследование структурных особенностей новообразований в процессе необратимой сорбции тяжелых металлов гранулированным сорбентом на основе силикатов и алюмосиликатов кальция.

Исследования проводили методом ИК-спектроскопии на приборе для термического и термогравиметрического анализа твердых и жидких материалов с ИК- и масс-спектрометрическим анализом летучих продуктов их термического разложения

Netzsch STA 449C “Jupiter”, методом электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV с приставкой для микроанализа и методом термогравиметрического анализа на дериватографе MOM системы F. Paulik, J. Paulik & L. Erdei Q-1500D.

В качестве объекта исследования служили ис-

ходные образцы гранулированного композиционного сорбента, сорбента после выдержки в дистиллированной воде, сорбента после сорбции катионов меди. Микроструктура и химический состав исходного сорбента после выдержки на воздухе, в дистиллированной воде и в растворе сульфата меди представлены на рис. 1–4 и в табл. 1–4.

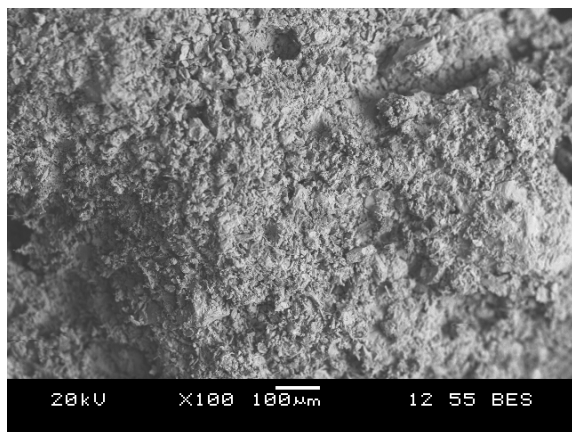


Рис. 1. Микроструктура исходного сорбента

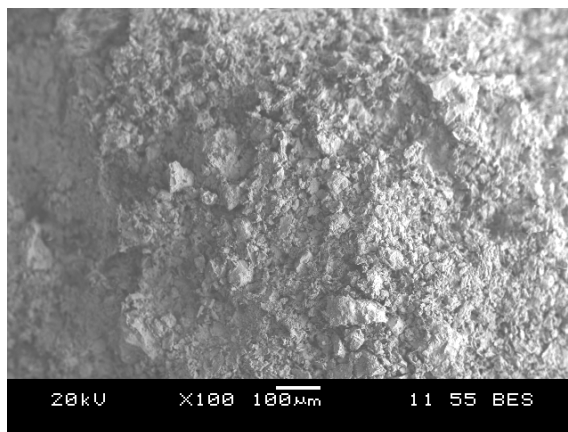


Рис. 2. Микроструктура сорбента после выдержки на воздухе

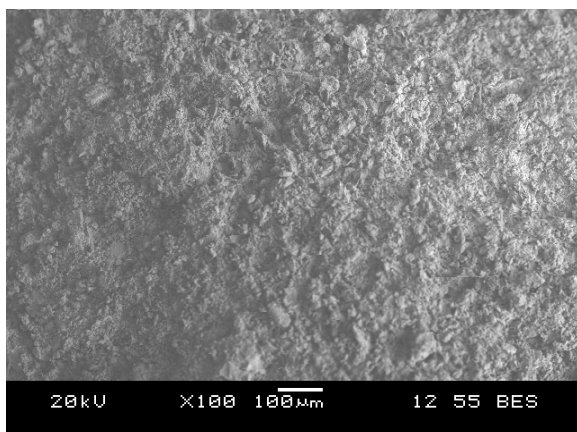


Рис. 3. Микроструктура сорбента после выдержки в дистиллированной воде

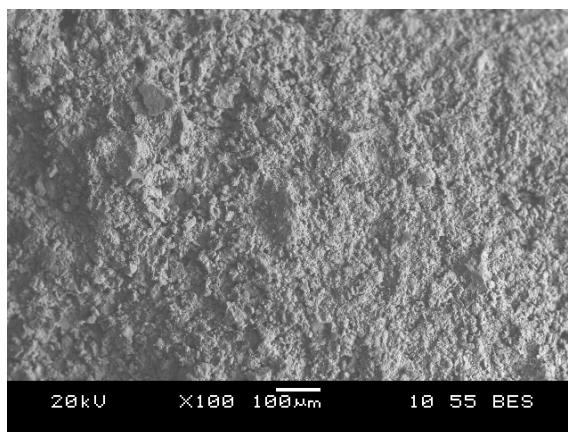


Рис. 4. Микроструктура сорбента после выдержки в растворе сульфата меди

Результаты химического анализа (рис. 1)

Таблица 1

Элемент	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Итого
Содержание, мас.%	41,81	2,44	3,57	10,98	39,55	1,65	100,00

Результаты химического анализа (рис. 2)

Таблица 2

Элемент	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Итого
Содержание, мас.%	21,12	40,21	2,62	3,12	9,00	22,91	1,01	100,00

Результаты химического анализа (рис. 3)

Таблица 3

Элемент	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Итого
Содержание, мас.%	15,30	45,31	2,44	2,92	9,04	24,47	0,52	100,00

Результаты химического анализа (рис. 4)

Таблица 4

Элемент	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Cu	Итого
Содержание, мас.%	15,38	33,37	1,53	2,26	3,97	3,71	8,02	0,25	31,52	100,00

В процессе выдержки на воздухе и в дистиллированной воде химический состав претерпевает эволюцию: содержание кальция уменьшается и растет содержание углерода.

Эволюцию структуры ближнего порядка гранулированного композиционного сорбента в ряду: исходное состояние – после выдержки в дистилли-

рованной воде – после сорбции катионов меди иллюстрируют ИК-спектры (рис. 5–7)

Полоса поглощения в частотной области 900–1000 см^{-1} (см. рис. 5), отвечающая за колебания связи Si–O в тетраэдре SiO_4 , характеризуется мультиплетностью. Мультиплетность обусловлена влиянием на силовые характеристики связи Si–O

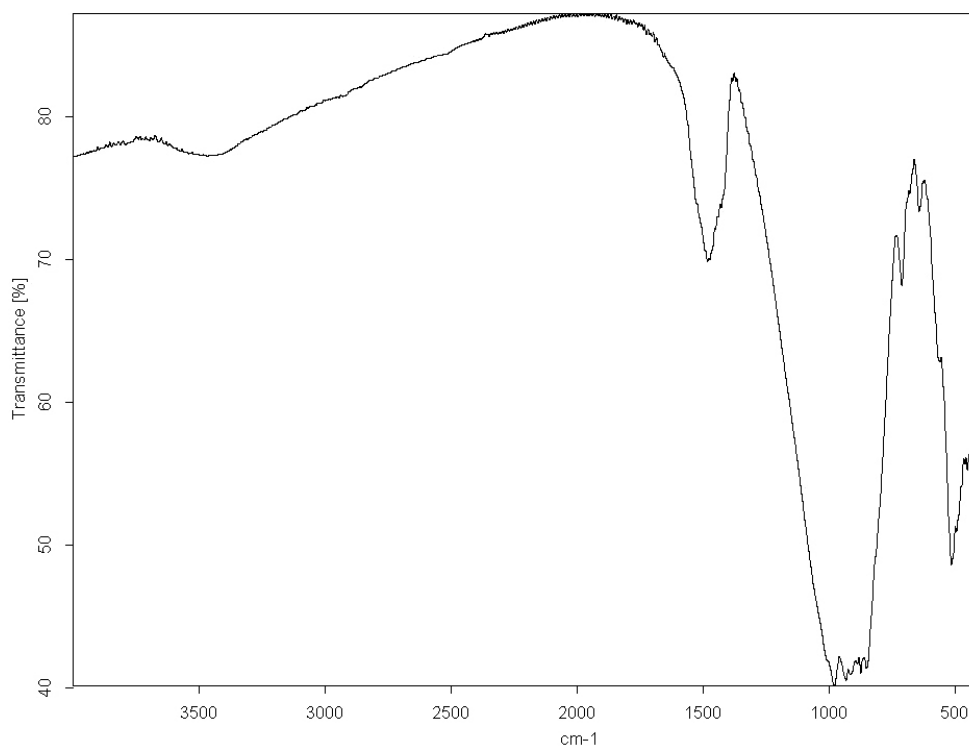


Рис. 5. ИК-спектр исходного сорбента

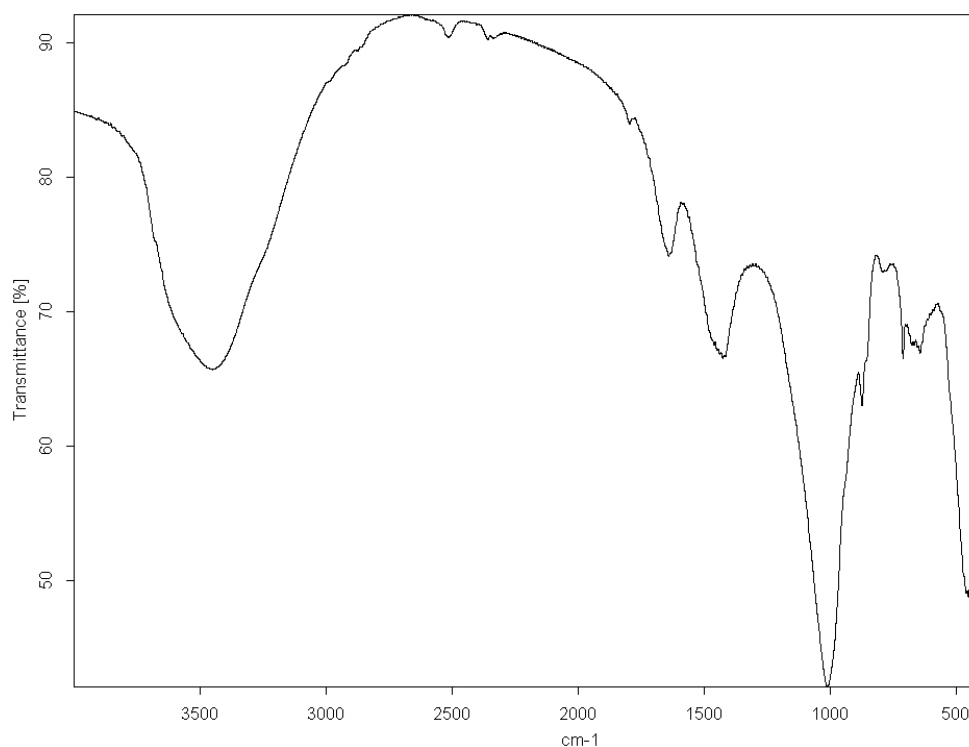


Рис. 6. ИК-спектр сорбента после выдержки в дистиллированной воде

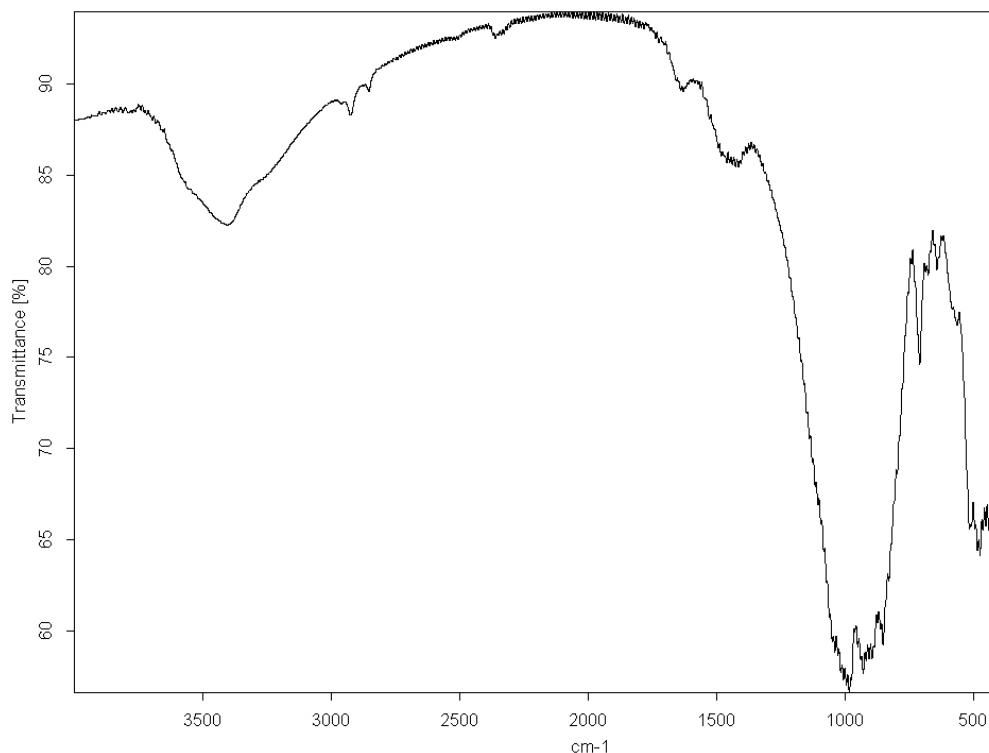


Рис. 7. ИК-спектр сорбента после сорбции катионов меди

катиона кальция и углерода, структурно связанного с тетраэдрами SiO_4 . Колебаниям связи C-O соответствует полоса 1450 cm^{-1} . Отсутствие полосы 850 cm^{-1} , отвечающей деформационным колебаниям связи C-O в CO_3^{2-} , являются подтверждением того, что группы CO_3^{2-} структурно связаны с силикатом, а не образуют отдельную фазу – CaCO_3 .

Данные термогравиметрического анализа образца сорбента, выдержанного в исходном состоянии (рис. 8), подтверждают наличие карбонатных группировок, связанных силикатной структурой. Об этом свидетельствуют эндоэффект при $685 \text{ }^\circ\text{C}$ и

потери массы в интервале температур $600\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$, в пересчете на CaCO_3 составляющие $2,95 \text{ мас. } \%$.

Выдержка в дистиллированной воде приводит к изменениям структуры ближнего порядка, заключающейся в наличии различных форм связанной воды ($3500, 1650 \text{ cm}^{-1}$), выявлении связей C-H (2500 cm^{-1}), Si-H (2300 cm^{-1}) [11], валентных и деформационных связей C-O в CO_3 -группировках ($1440, 850 \text{ cm}^{-1}$) и повышении симметрии тетраэдра SiO_4 , о чем свидетельствует четкая полоса в области 1000 cm^{-1} . О наличии структурно свободного карбоната кальция свидетельствуют колеба-

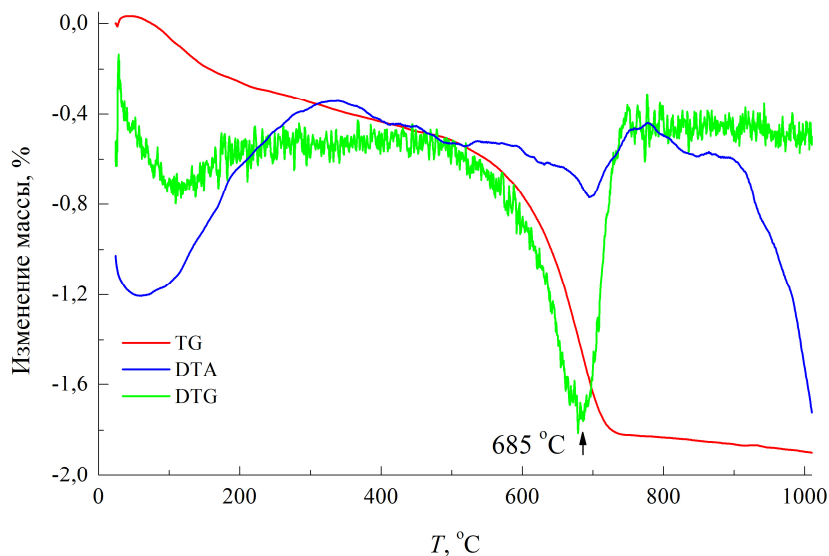


Рис. 8. Дериватограмма образца исходного сорбента

ния групп CO_3 , характерных для CaCO_3 (см. рис. 6). Характер термических эффектов свидетельствует о наличии на поверхности адсорбированной воды и входящем в состав сорбента карбонате кальция (рис. 9), количество которого при длительной выдержке достигает 50 мас. %.

Структура ближнего порядка сорбента после сорбции катионов меди характеризует ИК-спектр (см. рис. 7). Она характеризуется наличием различных форм связанной воды (широкая несимметричная полоса в области $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$), включая адсорбированную, координированную и гидроксильную, ($2925, 2865\text{ см}^{-1}$), наличием связей Si–H (2350 см^{-1}), C–O (1410 см^{-1}), мультиплетностью полосы Si–O–Si в области $1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$.

Несимметричность энергетических характеристик связей Si–O в тетраэдре SiO_4 обусловлена влиянием катионов Al^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} (колебания в

области $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$) и связи Si–O–C (1410 см^{-1}). О связанном с тетраэдром SiO_4 характером колебаний связи C–O свидетельствует отсутствие деформационных колебаний C–O, характерных для группы CO_3 .

Термограмма сорбента после сорбции катионов меди (рис. 10) характерна для соединений гидросиликатов меди типа хризоколы [12]. Ступени обезвоживания с максимумом при $115, 240, 325\text{ °C}$ свидетельствуют о наличии как адсорбированной, так и химически связанной воды в виде гидратных форм соединений меди и кальция. Широкий экзоэффект в интервале температур $400\text{--}700\text{ °C}$ свидетельствует о структурной перестройке тетраэдра SiO_4 , связанной с возникновением связей Si–OH–Si–O–Cu в гидросиликате меди. Содержание группы CO_3 в пересчете на CaCO_3 составило 4,8 мас. %.

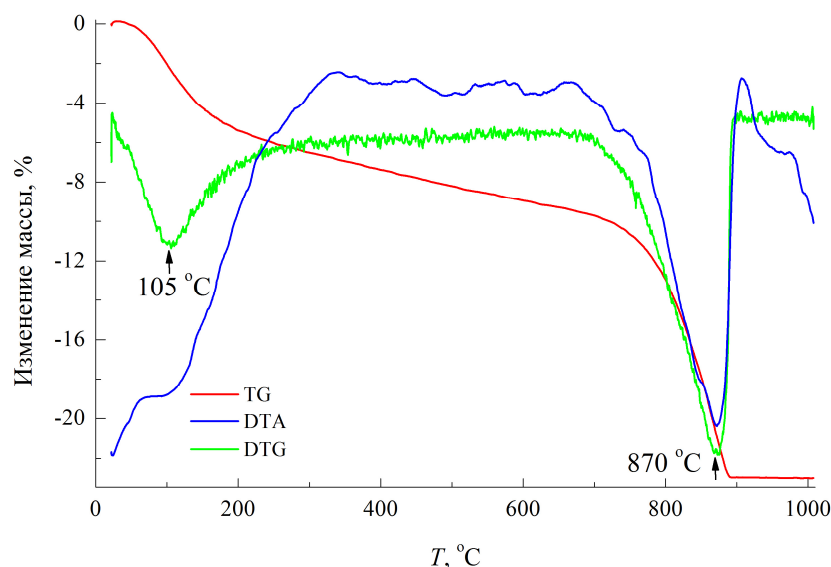


Рис. 9. Дериватограмма образца сорбента после выдержки в дистиллированной воде

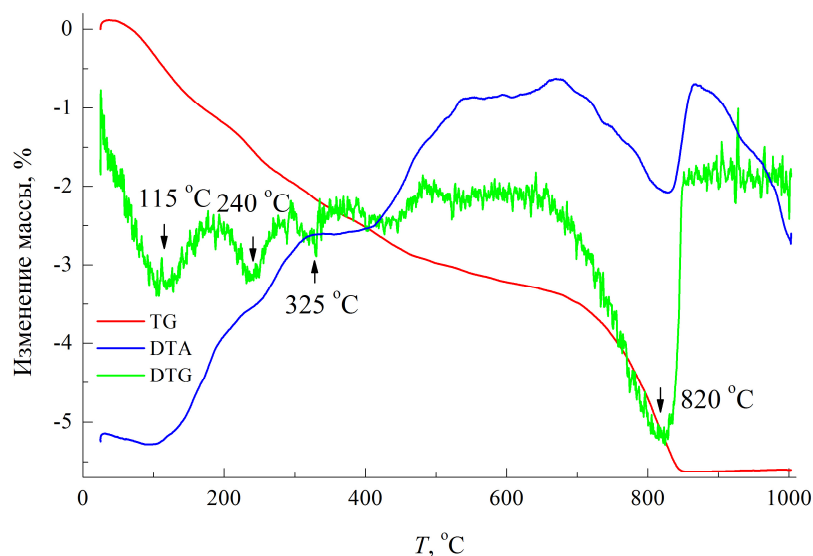
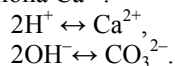


Рис. 10. Дериватограмма образца сорбента после сорбции катионов меди

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что структура композиционного гранулированного сорбента является термодинамически открытой и неравновесной системой. Последнее заложено условиями синтеза сорбента в среде паров воды и CO_2 . Диссоциация паров воды при обжиге приводит к реакциям протонного переноса с частичной заменой катиона Ca^{2+} :



В результате образуется пористый гидrolитически активный слабоспеченный композиционный материал. Термическая обработка наряду с формированием единого алюмокремнекислородного каркаса приводит к частичному замещению кремния на углерод в силикатном мотиве и формированию структуры типа карбонатного спурита $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaCO}_3$. Карбонатный спурит

– повышает механическую и химическую устойчивость сорбента в исходном состоянии и в процессе эксплуатации;

– в водных растворах переходит в карбонат кальция, упрочняя гранулы при сохранении необратимой сорбционной способности.

Наличие катионных вакансий активирует сорбционный процесс и необратимое связывание катионов меди происходит в результате образования смешанных гидросиликатов, в которых катионы кальция частично замещены катионами меди. Карбонатный спурит не переходит в свободный карбонат кальция в растворе CuSO_4 . Карбонатный спурит не препятствует сорбции меди, участвуя в сорбционном процессе, связанном с реакциями катионного обмена и образованием смешанных гидросиликат-карбонатных структур.

Литература

1. Печенюк, С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) / С.И. Печенюк // Сорбционные и хроматографические процессы. – Т. 8, вып. 3 – 2008. – С. 380–429.

2. Glasser, F.P. Environmental uses of cement in waste conditioning Proceedings of the sixth / F.P. Glasser // Engineering foundation Conference “Advances in cement and concrete”. – Durham, 1994. – P. 499–507.

3. Bonen, D. The present state-of-the-art of im-

mobilization of hazardous heavy metals in cement-based material / D. Bonen, Sh.L. Sarcar // Engineering foundation Conference «Advances in cement and concrete». – Durham, 1994. – P. 481–498.

4. Glasser, F.P. Application of cements to the treatment and conditioning of toxic wastes / F.P. Glasser // Proceedings 9 International Congress on the chemistry of cement. – New Delhi, 1992. – Vol. 6. – P. 114–118.

5. Grutzeck, M.W. Hazardous waste (organic heavy metal): cement disposal / M.W. Grutzeck. // Proceedings 9 International Congress on the chemistry of cement. – New Delhi, 1992. – Vol. 6. – P. 119–125.

6. Rossoty, V. Inertization of toxic metals in cement matrices: effects on hydration setting and hardening / V. Rossoty, F. Medicu // Cement and Concrete Research. – 1995. – Vol. 25, no. 6. – P. 1147–1152.

7. Папшкеев, И.Ю. Сорбент на основе $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ / И.Ю. Папшкеев, Г.Г. Михайлов, Н.М. Барышева // От экологических исследований – к экологическим технологиям: тез. докл. междунар. науч. семинара. – Челябинск: Библиотека А. Миллера, 2006. – С. 106.

8. Пат. 2230609 Российская Федерация. Сорбент на основе силикатов кальция / И.Ю. Папшкеев, И.А. Семенова, Г.Г. Михайлов и др.; заявитель и патентообладатель Юж.-Урал. гос. ун-т. – № 2003111532/15; заявл. 21.04.2003; опубл. 20.06.2004, Бюл. № 17. – 4 с.

9. Пат. 2297275 Российская Федерация. Способ извлечения ионов металлов из водных растворов / Е.В. Поляков, Н.М. Барышева, Г.П. Швейкин и др.; заявитель и патентообладатель Гос. учреждение «Ин-т химии твердого тела» Урал. отд-ния Рос. акад. наук. – № 2005118547/15; заявл. 20.12.2006; опубл. 20.04.2007, Бюл. № 11. – 4 с.

10. Пат. 2481153 Российская Федерация. Композиционный сорбент на основе гидросиликатов кальция / А.Г. Морозова, Т.М. Лонзингер, Г.Г. Михайлов; заявитель и патентообладатель Юж.-Урал. гос. ун-т. – № 2011125244/05; заявл. 17.06.2011; опубл. 10.05.2013, Бюл. № 13. – 6 с.

11. Збинден, Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. – М.: Мир, 1966. – 355 с.

12. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розилова. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.

Морозова Алла Георгиевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. Тел.: (351)2679530. E-mail: labchim@mail.ru.

Лонзингер Татьяна Мопровна, кандидат технических наук, доцент кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. Тел.: (351)2679530. E-mail: l2g@mail.ru.

Михайлов Геннадий Георгиевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. Тел.: (351)2679491. E-mail: mikhailovgg@susu.ac.ru.

Скотников Вадим Анатольевич, младший научный сотрудник кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. Тел.: (351)2679530. E-mail: v7690@mail.ru.

Судариков Михаил Викторович, кандидат химических наук, доцент, ведущий инженер кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. Тел.: (351)2679491. E-mail: mike@fizchim.susu.ac.ru.

Галимов Дамир Муратович, инженер кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. Тел.: (351)2679491. E-mail: galimovdm@ya.ru.

STRUCTURAL FEATURES OF IRREVERSIBLE COMPOSITE SORBENT BASED ON CALCIUM SILICATES AND ALUMINUM SILICATES

A.G. Morozova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
labchim@mail.ru,

T.M. Lonzinger, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
l2g@mail.ru,

G.G. Mikhailov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
mikhailovgg@susu.ac.ru,

V.A. Skotnikov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
v7690@mail.ru,

M.V. Sudarikov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
mike@fizchim.susu.ac.ru,

D.M. Galimov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
galimovdm@ya.ru

Evolution of the short-range order of the composite granular sorbent based on calcium silicates and aluminum silicates is studied in the series: original state – after soaking in distilled water – after sorption of copper. It is shown that irreversible sorbent composition is a hydrolytically active open physico-chemical system. During the synthesis of the sorbent in the environment of H₂O and CO₂ reactions of defect formation occur resulting in the formation of carbonate spurrite structurally related to calcium silicate. Carbonate spurrite creates additional active sites for sorption of copper to form a stable hydrated mixed carbonate structures.

Keywords: composite granular sorbent, short-range order structure, structural evolution, active sorption centers, carbonate spurrite.

References

1. Pechenyuk S.I. Anion sorption on metal oxyhydroxides [Sorbttsiya anionov na oksigidroksidakh metallov (obzor)]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, vol. 8, no. 3, pp. 380–429.
2. Glasser F.P. Environmental Uses of Cement in Waste Conditioning. *Proceedings of the 6th Engineering Foundation Conference "Advances in Cement and Concrete"*. Durham, 1994, pp. 499–507.
3. Bonen D., Sarcar Sh.L. The Present State-of-the-Art of Immobilization of Hazardous Heavy Metals in Cement-Based Material. *Proceedings of the 6th Engineering Foundation Conference "Advances in Cement and Concrete"*. Durham, 1994, pp. 481–498.
4. Glasser F.P. Application of Cements to the Treatment and Conditioning of Toxic Wastes. *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement*. New Delhi, 1992, vol. 6, pp. 114–118.
5. Grutzeck M.W. Hazardous Waste (Organic Heavy Metal): Cement Disposal. *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement*. New Delhi, 1992, vol. 6, pp. 119–125.
6. Rossoty V., Medicu F. Inertization of Toxic Metals in Cement Matrices: Effects on Hydration Setting and Hardening. *Cement and Concrete Research*, 1995, vol. 25, no. 6, pp. 1147–1152.

7. Pashkeev I.Yu., Mikhailov G.G., Barysheva N.M. A γ -2 CaO·SiO₂ Based Sorbent [Sorbent na osnove γ -2 CaO·SiO₂]. *Ot ekologicheskikh issledovaniy – k ekologicheskim tekhnologiyam. Tezisy dokladov mezhdunarodnogo nauchnogo seminara* [From Environmental Research to Environmental Technologies. Abstracts of an International Scientific Seminar]. Chelyabinsk: Biblioteka A. Millera, 2006, p. 106.

8. Pashkeev I.Yu. et al. *Sorbent na osnove silikatov kal'tsiya* [Calcium Silicate Based Sorbent]. Patent RF, no. 2230609, 2004.

9. Polyakov E.V. et al. *Sposob izvlecheniya ionov metallov iz vodnykh rastvorov* [Method of Extracting Metal Ions from Aqueous Solutions]. Patent RF, no. 2297275, 2007.

10. Morozova A.G. et al. *Kompozitsionnyy sorbent na osnove gidrosilikatov kal'tsiya* [Calcium Silicate-Based Composite Sorbent]. Patent RF, no. 2481153 РФ, 2013.

11. Zbinden R. *Infrared Spectroscopy of High Polymers*. Academic Press, 1964. 264 p. (Russ. ed.: Zbinden R. *Infrakrasnaya spektroskopiya vysokopolimerov*. Moscow, Mir, 1966. 355 p.)

12. Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.L. *Termicheskiy analiz mineralov i gornykh porod* [Thermal Analysis of Minerals and Rocks]. Leningrad, Nedra, 1974. 399 p.

Поступила в редакцию 25 сентября 2013 г.